

ANTIREFLECTION ORGANIC POLYMER AND ITS PRODUCTION

Patent number: JP2000264921
Publication date: 2000-09-26
Inventor: JUNG MIN-HO; HONG SUNG-EUN; BAIK KI-HO
Applicant: HYUNDAI ELECTRONICS IND
Classification:
- International: C07C67/14; C07C69/54; C07C69/657; C08F12/32; C08F18/16; C08F20/12; C08F20/14; C08F220/14; C08F220/18; C08F220/26; C08F220/28; C08F220/30; C08F220/32; C09D5/32; C09D5/33; C09D133/14; G03F7/004; G03F7/11; H01L21/027; H01L21/31; H01L21/314; H01L21/469; H01L23/29; C07C67/00; C07C69/00; C08F12/00; C08F18/00; C08F20/00; C08F220/00; C09D5/32; C09D5/33; C09D133/14; C09K; G03F7/004; G03F7/11; H01L; H01L21/02; H01L23/28; (IPC1-7): C08F20/12; C07C67/14; C07C69/54; C08F220/14; C08F220/28
- european:
Application number: JP19990354492 19991214
Priority number(s): KR19990008668 19990315

Also published as:

 US6309790 (B1)
 GB2347927 (A)
 FR2791056 (A1)
 DE19962663 (A1)
 NL1014639C (C2)

more >>

[Report a data error here](#)**Abstract of JP2000264921**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a new compound useful for the production of an antireflection organic polymer effective for removing stationary wave generated by light and the thickness of a photoresist and capable of forming a stable ultrafine pattern. **SOLUTION:** The objective compound is 9-anthracenemethyl acrylate of formula I. The compound of formula I can be produced by dissolving 9- anthracenemethanol and pyridine in tetrahydrofuran and adding acryloyl chloride to the solution. A polymer compound of formula II (R, RI and RII are each H or methyl; R1 to R9 are each H, hydroxy, methoxycarbonyl, carboxyl, hydroxymethyl, a (substituted)1-5C alkyl or the like; (w), (x) and (y) are each molar ratio of 0.01-0.99; (m) and (n) are each 1-4) can be produced by polymerizing a monomer comprising the compound of formula I together with a hydroxyalkyl acrylate monomer and a glycidyl acrylate monomer in the presence of an initiator in a solvent.

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

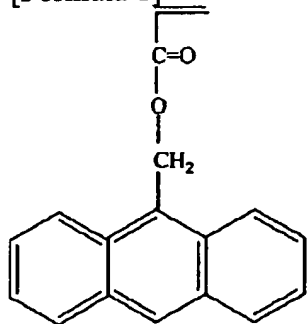
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] 9-anthracene methyl acrylate expressed with the following chemical formula 19.

[Formula 1]

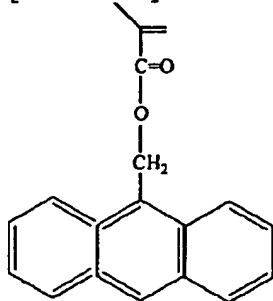


... (19)

[Claim 2] The manufacture approach of 9-anthracene methyl acrylate according to claim 1 of adding acryloyl chloride after dissolving 9-anthracene methanol and a pyridine in a tetrahydrofuran.

[Claim 3] 9-anthracene methyl methacrylate expressed with the following chemical formula 20.

[Formula 2]

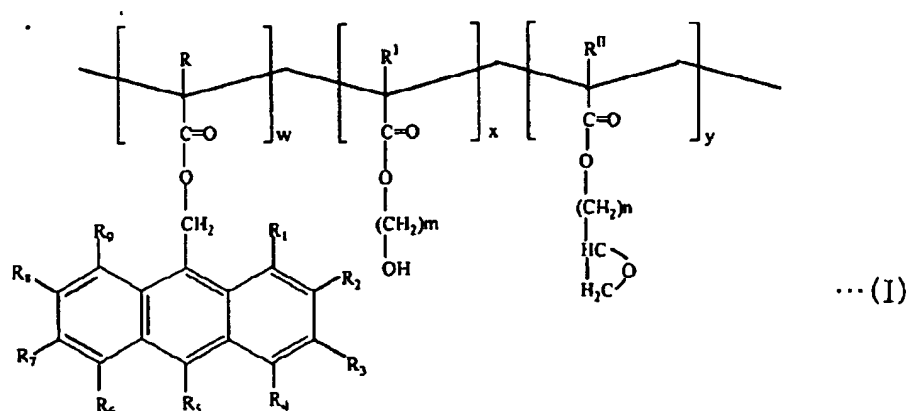


... (20)

[Claim 4] The manufacture approach of 9-anthracene methyl methacrylate according to claim 3 which adds methacrylic acid chloride after dissolving 9-anthracene methanol and a pyridine in a tetrahydrofuran.

[Claim 5] The polymer compound expressed with the following general formula I.

[Formula 3]



(Among the top type, in hydrogen or a methyl group, R1, or R9, the alkyl of hydrogen, hydroxy **, methoxycarbonyl, carboxyl, hydroxymethyl, a permutation, the straight chain by which unsubstituted was carried out, or branched chain C1-C5, an alkane, alkoxy alkyl or an alkoxy alkane, and wx and y show m, and the mole ratio of 0.01-0.99 and n show [R, RI, and RII] the constant of 1-4, respectively.) [Claim 6] R, RI, and RII are the mole ratio of 0.01-0.99, and a polymer compound according to claim 5 which hydrogen, and wx and y show m to, and n shows the constant of 1-4 in hydrogen or a methyl group, R1, or R9, respectively.

[Claim 7] Pori [9-anthracene methyl acrylate -(2-hydroxyethyl acrylate)- It is the polymer compound according to claim 5 or 6 whose mole ratio of each monomer it is glycidyl methacrylate] and is 5:3:2.

[Claim 8] Pori [9-anthracene methyl acrylate -(3-hydroxypropyl acrylate)- It is the polymer compound according to claim 5 or 6 whose mole ratio of each monomer it is glycidyl methacrylate] and is 5:3:2.

[Claim 9] Pori [9-anthracene methyl acrylate -(2-hydroxyethyl acrylate)- It is the polymer compound according to claim 5 or 6 whose mole ratio of each monomer it is glycidyl acrylate] and is 5:3:2.

[Claim 10] Pori [9-anthracene methyl acrylate -(3-hydroxypropyl acrylate)- It is the polymer compound according to claim 5 or 6 whose mole ratio of each monomer it is glycidyl acrylate] and is 5:3:2.

[Claim 11] Pori [9-anthracene methyl acrylate -(4-hydroxy butyl acrylate)- It is the polymer compound according to claim 5 or 6 whose mole ratio of each monomer it is glycidyl acrylate] and is 5:3:2.

[Claim 12] Pori [9-anthracene methyl methacrylate -(2-hydroxyethyl acrylate)- It is the polymer compound according to claim 5 or 6 whose mole ratio of each monomer it is glycidyl methacrylate] and is 5:3:2.

[Claim 13] Pori [9-anthracene methyl methacrylate -(3-hydroxypropyl acrylate)- It is the polymer compound according to claim 5 or 6 whose mole ratio of each monomer it is glycidyl methacrylate] and is 5:3:2.

[Claim 14] Pori [9-anthracene methyl methacrylate -(4-hydroxy butyl acrylate)- It is the polymer compound according to claim 5 or 6 whose mole ratio of each monomer it is glycidyl methacrylate] and is 5:3:2.

[Claim 15] Pori [9-anthracene methyl methacrylate -(2-hydroxyethyl acrylate)- It is the polymer compound according to claim 5 or 6 whose mole ratio of each monomer it is glycidyl acrylate] and is 5:3:2.

[Claim 16] Pori [9-anthracene methyl methacrylate -(3-hydroxypropyl acrylate)- It is the polymer compound according to claim 5 or 6 whose mole ratio of each monomer it is glycidyl acrylate] and is 5:3:2.

[Claim 17] Pori [9-anthracene methyl methacrylate -(4-hydroxy butyl acrylate)- It is the polymer compound according to claim 5 or 6 whose mole ratio of each monomer it is glycidyl acrylate] and is 5:3:2.

[Claim 18] The manufacture approach of the polymer compound of claim 5 including carrying out the polymerization reaction of the monomer of 9-anthracene methyl acrylate system, the monomer of a hydroxyalkyl acrylate system, and the monomer of a glycidyl acrylate system in a solvent with an initiator.

[Claim 19] The mole ratio of each of said monomer is the manufacture approach according to claim 18 which is 0.01-0.99:0.01-0.99:0.01-0.99.

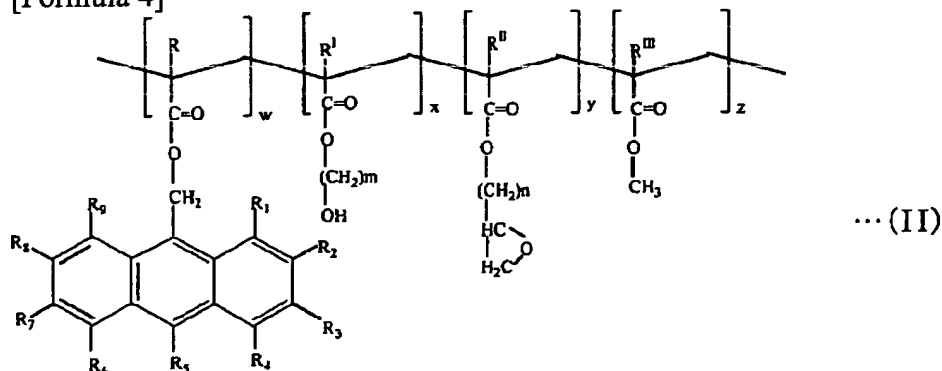
[Claim 20] Said initiator is the manufacture approach according to claim 18 which was chosen from the groups who consist of 2 and 2-azobisisobutyronitril, an acetyl peroxide, peroxidation lauryl, and t-peroxidation butyl and whose number is any one at least.

[Claim 21] Said solvent is the manufacture approach according to claim 18 which was chosen from the groups who consist of a tetrahydrofuran, toluene, benzine, a methyl ethyl ketone, or dioxane and whose number is any one at least.

[Claim 22] Said polymerization reaction is the manufacture approach according to claim 18 performed in a 50-90-degree C temperature requirement.

[Claim 23] A polymer compound like the following general formula II.

[Formula 4]



(Among the top type, in hydrogen or a methyl group, R1, or R9, the alkyl of hydrogen, hydroxy ** methoxycarbonyl, carboxyl, hydroxymethyl, a permutation, the straight chain by which unsubstituted was carried out, or branched chain C1-C5, an alkane, alkoxy alkyl or an alkoxy alkane, and wx, y and z show m, and the mole ratio of 0.01-0.99 and n show [R, RI, RII, and RIII] the constant of 1-4, respectively.)

[Claim 24] For hydrogen or a methyl group, R1, or R9, R is the mole ratio of 0.01-0.99, and a polymer compound according to claim 23 which hydrogen, and wx, y and z show m to, and n shows the constant of 1-4, respectively.

[Claim 25] Pori [9-anthracene methyl acrylate -(2-hydroxyethyl acrylate)- It is the polymer compound according to claim 23 or 24 whose mole ratio of each monomer it is glycidyl methacrylate-methyl methacrylate] and is 3:3:2:2.

[Claim 26] Pori [9-anthracene methyl acrylate -(3-hydroxypropyl acrylate)- It is the polymer compound according to claim 23 or 24 whose mole ratio of each monomer it is glycidyl methacrylate-methyl methacrylate] and is 3:3:2:2.

[Claim 27] Pori [9-anthracene methyl acrylate -(2-hydroxyethyl acrylate)- It is the polymer compound according to claim 23 or 24 whose mole ratio of each monomer it is glycidyl methacrylate-methyl methacrylate] and is 3:3:2:2.

[Claim 28] Pori [9-anthracene methyl acrylate -(3-hydroxypropyl acrylate)- It is the polymer compound according to claim 23 or 24 whose mole ratio of each monomer it is glycidyl methacrylate-methyl methacrylate] and is 3:3:2:2.

[Claim 29] Pori [9-anthracene methyl acrylate -(4-hydroxy butyl acrylate)- It is the polymer compound according to claim 23 or 24 whose mole ratio of each monomer it is glycidyl methacrylate-methyl methacrylate] and is 3:3:2:2.

[Claim 30] Pori [9-anthracene methyl methacrylate -(2-hydroxyethyl acrylate)- It is the polymer compound according to claim 23 or 24 whose mole ratio of each monomer it is glycidyl methacrylate-methyl methacrylate] and is 3:3:2:2.

[Claim 31] Pori [9-anthracene methyl methacrylate -(3-hydroxypropyl acrylate)- The mole ratio of each

monomer is a polymer compound according to claim 23 or 24 which is 3:3:2:2 at glycidyl methacrylate-methyl methacrylate].

[Claim 32] Pori [9-anthracene methyl methacrylate -(4-hydroxy butyl acrylate)- It is the polymer compound according to claim 23 or 24 whose mole ratio of each monomer it is glycidyl methacrylate-methyl methacrylate] and is 3:3:2:2.

[Claim 33] Pori [9-anthracene methyl methacrylate -(2-hydroxyethyl acrylate)- It is the polymer compound according to claim 23 or 24 whose mole ratio of each monomer it is glycidyl methacrylate-methyl methacrylate] and is 3:3:2:2.

[Claim 34] Pori [9-anthracene methyl methacrylate -(3-hydroxypropyl acrylate)- It is the polymer compound according to claim 23 or 24 whose mole ratio of each monomer it is glycidyl methacrylate-methyl methacrylate] and is 3:3:2:2.

[Claim 35] Pori [9-anthracene methyl methacrylate -(4-hydroxy butyl acrylate)- It is the polymer compound according to claim 23 or 24 whose mole ratio of each monomer it is glycidyl methacrylate-methyl methacrylate] and is 3:3:2:2.

[Claim 36] The manufacture approach of the polymer compound according to claim 23 to which the polymerization reaction of the monomer of 9-anthracene methyl acrylate system, the monomer of a hydroxyalkyl acrylate system, the monomer of a glycidyl acrylate system, and the monomer of a methyl methacrylate system is carried out in a solvent with an initiator.

[Claim 37] The mole ratio of each of said monomer is the approach according to claim 36 of being 0.01-0.99:0.01-0.99:0.01-0.99:0.01-0.99.

[Claim 38] Said initiator is an approach according to claim 36 which was chosen from the groups who consist of 2 and 2-azobisisobutyronitril, an acetyl peroxide, peroxidation lauryl, and t-peroxidation butyl and whose number is any one at least.

[Claim 39] Said solvent is an approach according to claim 36 which was chosen from the groups who consist of a tetrahydrofuran, toluene, benzene, a methyl ethyl ketone, or dioxane and whose number is any one at least.

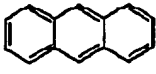
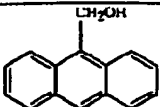
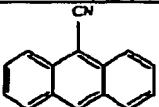
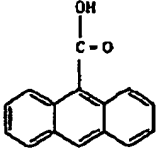
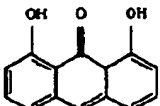
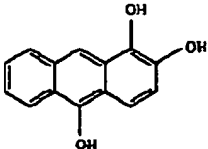
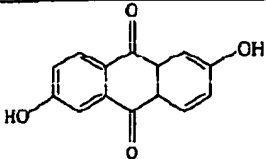
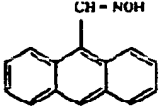
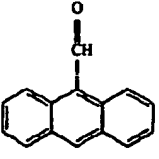
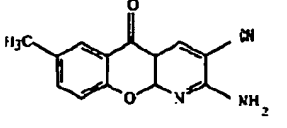
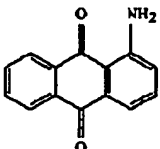
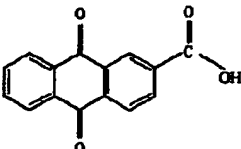
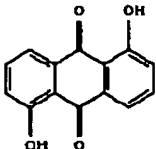
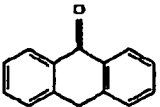
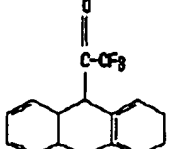
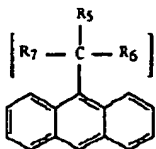
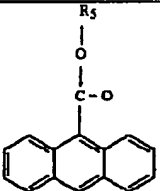
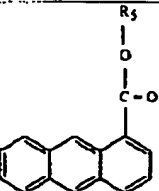
[Claim 40] Said polymerization reaction is an approach according to claim 36 performed in a 50-90-degree C temperature requirement.

[Claim 41] The antireflection film used for a semi-conductor production process including the polymer of said claim 5.

[Claim 42] The antireflection film used for a semi-conductor production process including the polymer of said claim 23.

[Claim 43] The antireflection film which was chosen as the polymer of said claim 5 or the polymer of claim 23, and an additive from the groups who consist of the compound expressed with the chemical formula 1 of the following table I thru/or 18 and which contains any one compound at least.

[A table 1]

 <p>アントラセン 化学式 1</p>	 <p>9-アントラセンメタノール 化学式 2</p>	 <p>9-アントラセンカルボニトリル 化学式 3</p>
 <p>9-アントラセンカルボン酸 化学式 4</p>	 <p>ジトラノール 化学式 5</p>	 <p>1,2,10-アントラセントリオール 化学式 6</p>
 <p>アントラフラビン酸 化学式 7</p>	 <p>9-アントラアルデヒドオキシム 化学式 8</p>	 <p>9-アントラアルデヒド 化学式 9</p>
 <p>2-アミノ-7-メチル-5-オキソ- 5H- [1] ベンゾピラノ [2,3-b] ピリジン-3-カルボニ トリル 化学式 10</p>	 <p>1-アミノアントラキノ ン 化学式 11</p>	 <p>アントラキノ-2-カルボン酸 化学式 12</p>
 <p>1,5-ジヒドロキシアントラ キノ ン 化学式 13</p>	 <p>アントロン 化学式 14</p>	 <p>9-アントリルトリフルオロメチ ルケトン 化学式 15</p>
 <p>9-アルキルアントラセン 誘導体 化学式 16</p>	 <p>9-カルボキシルアントラセン 誘導体 化学式 17</p>	 <p>1-カルボキシルアントラセン 誘導体 化学式 18</p>

(Here, R11, R12, R13, R14, and R15 show the alkyl, the alkane, the alkoxy alkyl, or the alkoxy alkane of branched chain C1-C5 to the straight chain list by which unsubstituted was carried out to hydrogen or a methyl group, hydroxymethyl, or a permutation list, respectively.)

[Claim 44] The manufacture approach of the antireflection film used for the semi-conductor production process which consists of filtering this solution, and applying to a wafer, and carrying out hard baking after dissolving the polymer of said claim 5 in an organic solvent.

[Claim 45] It is the approach according to claim 44 by which said 200 - 5000% of the weight per weight

of a polymer of organic solvent is used, and temperature of said hard baking process is performed at 100-300 degrees C.

[Claim 46] The manufacture approach of the antireflection film used for the semi-conductor production process which consists of filtering this solution, and applying to a wafer, and carrying out hard baking after dissolving the polymer of said claim 23 in an organic solvent.

[Claim 47] It is the approach according to claim 46 by which said 200 - 5000% of the weight per weight of a polymer of organic solvent is used, and temperature of said hard baking process is performed at 100-300 degrees C.

[Claim 48] The manufacture approach of the antireflection film used for the semi-conductor production process which consists of adding as an additive one or two compounds or more which were chosen in the group who consists of a compound of the above-mentioned table I, making it dissolve thoroughly, and applying the filtered solution to a wafer, and carrying out hard baking after dissolving the polymer of said claims 5 or 23 in an organic solvent.

[Claim 49] It is the approach according to claim 48 by which said 200 - 5000% of the weight per weight of a polymer of organic solvent is used, and temperature of said hard baking process is performed at 100-300 degrees C.

[Claim 50] Said organic solvent is the manufacture approach given in any 1 term of claims 44 and 46 which they are in the gap chosen from the groups who consist of ethyl-3-ethoxy propionate, MECHI-3-methoxy propionate, a cyclohexanone, and propylene glycol methyl ether acetate, or claim 48.

[Claim 51] Said additive is the manufacture approach according to claim 48 by which 0.1 - 30 % of the weight was used.

[Claim 52] The semiconductor device manufactured by any 1 term of said claims 41, 42, or 43 using the antireflection film of a publication.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] this invention -- the inside of the production process of a semiconductor device, and 248nm KrF and 193nm ArF and 157nm It overly sets at a detailed pattern formation process. the photoresist for lithography by F2 laser was used -- It is related with the organic substance for acid resisting from which the standing wave which prevents the echo of a lower membrane layer and is produced by thickness change of light and the photoresist itself is removable. Especially, it is 64M, 256M, 1G, and 4G. It is related with the organic diffuse reflection prevention polymer which can overly be used at the time of formation of a detailed pattern and its manufacture approach of DRAM. Moreover, this invention relates to the diffuse reflection prevention constituent containing such an organic diffuse reflection prevention polymer, the antireflection film using this, and its manufacture approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] At a detailed pattern formation process, fluctuation of CD (critical dimension) by the diffracted light and the reflected light from the standing wave (standing wave) by fluctuation of the optical property of the lower membrane layer of a wafer and dimming film thickness, a reflective notch (reflective notching), and the lower film overly takes place impossibly among the production process of a semi-conductor. Therefore, introducing the organic substance which absorbs light good in the wavelength range of the light used in the source of exposure, and introducing the membrane layer which can prevent an echo by the lower membrane layer is proposed. This film is an antireflection film (ARC, anti-reflectivecoating).

[0003] An antireflection film is roughly classified into an inorganic system antireflection film and an organic system antireflection film according to the class of matter used, or is classified into an absorbent-system antireflection film and an interference system antireflection film according to the device (mechanism). At the detailed pattern formation process using I-line (I-line) of 365nm wavelength, the inorganic system antireflection film was mainly used, as absorbent system, TiN and non-fixed form carbon (Amorphous C) have been used, and SiON has mainly been used as an interference system.

[0004] KrF light was used -- although SiON has overly mainly been used as an inorganic system at the detailed pattern formation process, an organic system compound is increasingly used for an antireflection film in a trend in recent years. When taking an example by the old trend, many of existing organic antireflection films for KrF require the following basic conditions.

[0005] The phenomenon in which a solvent dissolves and a photoresist separates should not happen in the case of process application in the first place. It needs to be designed so that for that the shaping film may make the structure of cross linkage, and a chemical must not arise as a by-product.

[0006] There must not be [second] no receipts and payments of the acid to an antireflection film or an amine compost. It is because there is an inclination which a "footing" phenomenon produces when "undercutting" occurs on the underside of a pattern when an acid shifts, and a base like an amine shifts.

[0007] Since an etching process can be effectively performed [third] as a mask using a photoresist layer, the antireflection film must have a quick etch rate compared with a photoresist layer.

[0008] The antireflection film should function [fourth] as a thin film. an ArF beam is used -- the still suitable antireflection film is not overly developed in the detailed pattern formation process.

Furthermore, since the matter which controls the interference from 193nm light source in the case of an inorganic system antireflection film is not known, research which is going to use an organic system compound for an antireflection film even now is advanced.

[0009] Therefore, in all organic antireflection films, in order to prevent the standing wave and light reflex which are generated in the case of a lithography process and to remove the effect of the diffraction and the reflected light from a lower layer, it is necessary to use and develop the organic large antireflection film of whenever [to specific wavelength / optical absorption].

[0010] Although such an organic system antireflection film is indicated in U.S. Pat. No. 4,910,122, this is introduced into the lower part of a sensitization layer like photolithography, and achieves the duty which removes the fault of the reflected light. It is said that it can absorb the light reflected from the substrate and can manufacture a sharp dimming film pattern conventionally if this antireflection film has the gestalt of a homogeneity thin film and this is introduced including an optical absorption color component. However, the configuration of the conventional ARC for DUV is complicated, and selection of an ingredient has many limits, and there is a trouble that it is difficult to apply to a process easily by this. It was what becomes the constituent of the conventional antireflection film from the mixture of a polyamine acid (polyamicacid), a curcumine (curcumin), bixin (bixin), Sudan orange G (sudan orange G), and the six-kind compound of a N-methyl-2-pyrrolidone (N-methyl-2-pyrrolidone) as a component currently indicated by the above-mentioned United States patent. although this consist of four kinds of compounds of a color system with which each component absorb the light of specific wavelength , and two kinds of solvents for dissolve these , if mutual mixing (intermixing) be carry out to the resist constituent apply to behind in the upper part of an antireflection film , it have the problem of cause the result which be desirable , from the point of the top which be intricately [a constituent] easy to prepare a medicine , and a multicomponent system .

[0011]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Then, the object of this invention is in the case of manufacture of a semiconductor device to offer the new quality of a compound in the photolithography process which overly forms a detailed pattern using 193nm (ArF) and 248nm (KrF) beam suitably used for an antireflection film.

[0012] Other objects of this invention are to offer the manufacture approach of the chemical which can prevent scattered reflection. Other objects of this invention are again to offer the constituent and its manufacture approach of the antireflection film containing the compound for said acid resisting.

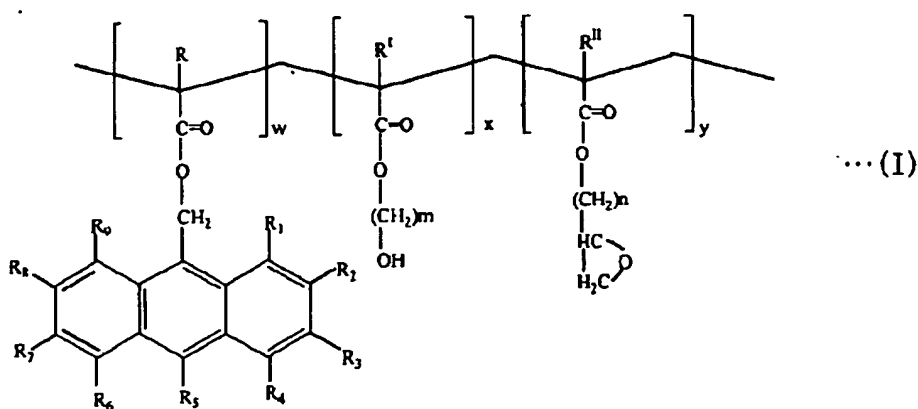
[0013] Furthermore, other objects of this invention are to offer the antireflection film formed using the compound for said antireflection films, and its formation approach.

[0014]

[Means for Solving the Problem] The ARC resin of this invention is in the gap chosen from the groups who consist of the polymer expressed with the following general formulas I and II.

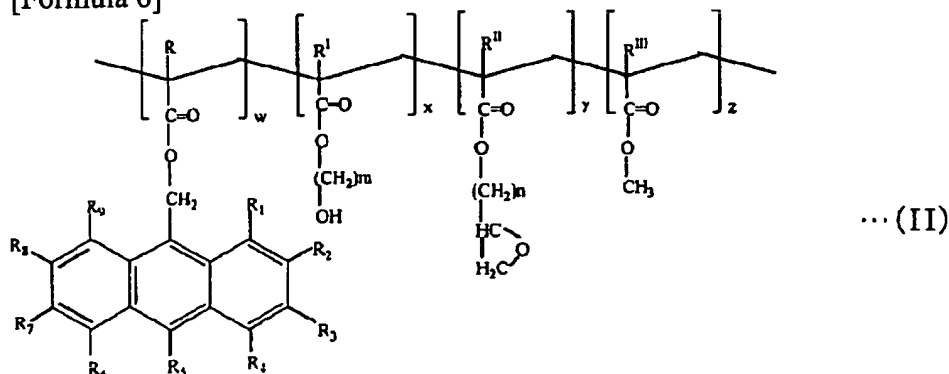
[0015]

[Formula 5]



[0016]

[Formula 6]



Among the top type, in hydrogen or a methyl group, R1, or R9, the alkyl of hydrogen, hydroxy ** methoxycarbonyl, carboxyl, hydroxymethyl, a permutation, the straight chain by which unsubstituted was carried out, or branched chain C1-C5, an alkane, alkoxy alkyl or an alkoxy alkane, x, and y and z show m, and the mole ratio of 0.01-0.99 and n show [RI, RII, and RIII] the constant of 1-4, respectively.

[0017] In the desirable compound of a general formula I, 1 or 2n of m is the constant of 1 thru/or 4. In the desirable compound of a general formula II, 1 or 2n of m is the constant of 2 thru/or 4.

[0018]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, it explains in more detail about the suitable operation gestalt of invention. The polymer compound expressed with a general formula I is obtained by carrying out the polymerization reaction of the monomer of 9-anthracene methyl acrylate system or 9-anthracene methyl methacrylate system, the monomer of a hydroxyalkyl acrylate system or a hydroxyalkyl methacrylate system, and the monomer of a glycidyl acrylate system or a glycidyl methacrylate system in a solvent with an initiator.

[0019] The mole ratio of three kinds of these monomers is 0.01-0.99:0.01-0.99:0.01-0.99, and is 5:3:2 preferably. The polymer compound expressed with a general formula II is obtained by carrying out the polymerization reaction of the monomer of 9-anthracene methyl acrylate system or 9-anthracene methyl methacrylate system, the monomer of a hydroxyalkyl acrylate system or a hydroxyalkyl methacrylate system, the monomer of a glycidyl acrylate system or a glycidyl methacrylate system, and the monomer of a methyl methacrylate system in a solvent with an initiator.

[0020] The mole ratio of four kinds of these monomers is 0.01-0.99:0.01-0.99:0.01-0.99:0.01-0.99, and is 3:3:2:2 preferably.

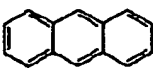
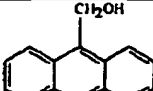
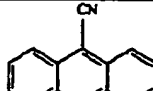
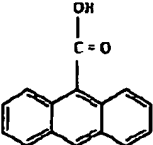
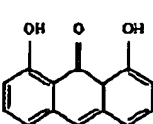
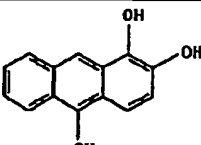
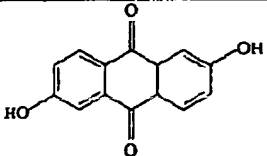
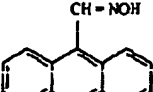
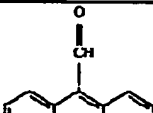
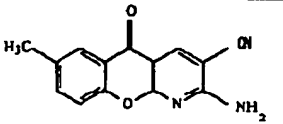
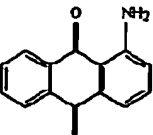
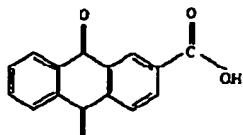
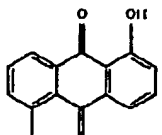
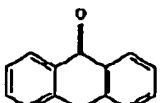
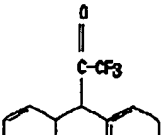
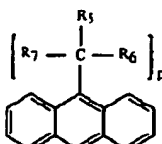
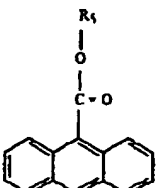
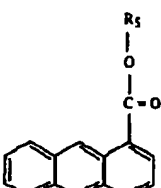
[0021] the initiator which uses it in any [of Polymers I or II] case was chosen from the group who consists of 2 and 2-azobisisobutyronitril, an acetyl peroxide, peroxidation lauryl, and t-peroxidation butyl -- it is any one at least. moreover, the solvent to be used was chosen from the group who consists

of a tetrahydrofuran, toluene, benzene, a methyl ethyl ketone, or dioxane -- it is any one at least.

[0022] As for a polymerization reaction, it is desirable to be carried out in a 50-90-degree C temperature requirement. Polymer I or Polymer II is contained in this invention, the antireflection film used for a semi-conductor production process is contained in it, and the antireflection film containing what added as an additive at least one compound chosen from the groups who consist of the compound expressed with the chemical formula 1 of the following table 2 thru/or 18 by Polymer I or Polymer II further is also contained.

[0023]

[A table 2]

 <p>アントラセン 化学式 1</p>	 <p>9-アントラセンメタノール 化学式 2</p>	 <p>9-アントラセンカルボニトリル 化学式 3</p>
 <p>9-アントラセンカルボン酸 化学式 4</p>	 <p>ジトラノール 化学式 5</p>	 <p>1,2,10-アントラセントリオール 化学式 6</p>
 <p>アントラフラビン酸 化学式 7</p>	 <p>9-アントラアルデヒドオキシム 化学式 8</p>	 <p>9-アントラアルデヒド 化学式 9</p>
 <p>2-アミノ-7-メチル-5-オキソ- 5H- [1] ベンゾピラノ [2,3-b] ピリジン-3-カルボニ トリル 化学式 10</p>	 <p>1-アミノアントラキノン 化学式 11</p>	 <p>アントラキノン-2-カルボン酸 化学式 12</p>
 <p>1,5-ジヒドロキシアントラ キノ 化学式 13</p>	 <p>アントロン 化学式 14</p>	 <p>9-アントリルトリフルオロメチ ルケトン 化学式 15</p>
 <p>9-アルキルアントラセン 誘導体 化学式 16</p>	 <p>9-カルボキシルアントラセン 誘導体 化学式 17</p>	 <p>1-カルボキシルアントラセン 誘導体 化学式 18</p>

(Here, R11, R12, R13, R14, and R15 show the alkyl, the alkane, the alkoxy alkyl, or the alkoxy alkane of branched chain C1-C5 to the straight chain list by which unsubstituted was carried out to hydrogen or a methyl group, hydroxymethyl, or a permutation list, respectively.)

Moreover, since Polymer I or Polymer II is dissolved in an organic solvent, after dissolving [having dissolved Polymer I or Polymer II in the organic solvent, or] thoroughly at least one compound chosen from the groups who consist of a compound of the further above-mentioned table 2 as an additive, the antireflection film used for a semi-conductor production process can be manufactured by filtering this

solvent, and applying to a wafer, and carrying out hard baking.

[0024] In this manufacture approach, 200 - 5000 % of the weight per weight of a polymer is used, and, especially as for an organic solvent, as for the temperature of a hard baking process, it is desirable to be carried out at 100-300 degrees C.

[0025] As for an organic solvent, it is desirable that it is in the gap chosen from the groups who consist of ethyl-3-ethoxy propionate, methyl-3-methoxy propionate, a cyclohexanone, and propylene glycol methyl ether acetate.

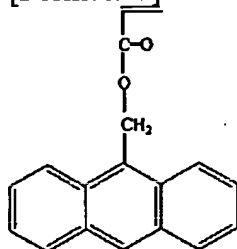
<DP N=0010> [0026] Moreover, when adding an additive, it is desirable to use 0.1 - 30% of the weight of an additive. The semiconductor device manufactured using the manufacture approach of this antireflection film and the antireflection film is also contained in this invention.

[0027] Hereafter, the suitable example of this invention is explained. This example does not limit the access range of this invention, and is merely shown as instantiation.

After dissolving 0.5 mols of synthetic 9-anthracene methanols and 0.5 mols of pyridines of synthetic 9-anthracene methyl acrylate of an example 1 Pori [9-anthracene methyl acrylate-(2-hydroxyethyl acrylate)-glycidyl methacrylate] copolymer in a tetrahydrofuran, 0.5 mols of acryloyl chloride are added. After completion of a reaction, a solution is filtered and ethyl acetate extracts. If this extract is washed several times by aqua destillata and it dries with a distiller under reduced pressure, 9-anthracene methyl acrylate like the following chemical formula 19 will be obtained (84% of rates of the yield).

[0028]

[Formula 7]



... (19)

composition of a Pori [9-anthracene methyl acrylate-(2-hydroxyethyl acrylate)-glycidyl methacrylate] copolymer -- 0.5 mols of 9-anthracene methyl acrylate compounded as mentioned above, 0.3 mols of 2-hydroxyethyl acrylate, and 0.2 mols of glycidyl methacrylate are put into a 500ml round bottom flask, and it mixes. Then, it adds to said mixture, making tetrahydrofuran 300g prepared beforehand agitate.

Then, after putting in 0.1g - 3g of 2 and 2-azobisiso BUCHIRURO nitril, said mixture is made to react at 60 degrees C thru/or 70-degree-C temperature under nitrogen-gas-atmosphere mind for 5 to 20 hours. After reaction termination, if the solution is filtered and dried after settling ethyl ether or the Normal-hexane solvent, the Pori [9-anthracene methyl acrylate (2-hydroxyethyl acrylate)-glycidyl methacrylate] copolymer of the polymer by this example will be obtained. The rate of the yield at this time was 80%.

[0029] 0.5 mols of 9-anthracene methyl acrylate compounded in the synthetic example 1 of an example 2 Pori [9-anthracene methyl acrylate-(3-hydroxypropyl acrylate)-glycidyl methacrylate] copolymer, 0.3 mols of 3-hydroxypropyl acrylate, and 0.2 mols of glycidyl methacrylate are put into a 500ml round bottom flask, and it mixes. Then, it adds to said mixture, making tetrahydrofuran 300g prepared beforehand agitate. Then, after putting in 0.1g - 3g of 2 and 2-azobisiso BUCHIRURO nitril, said mixture is made to react at 60 degrees C thru/or 70-degree-C temperature under nitrogen-gas-atmosphere mind for 5 to 20 hours. After reaction termination, if the solution is filtered and dried after settling ethyl ether or the Normal-hexane solvent, the Pori [9-anthracene methyl acrylate-(3-hydroxypropyl acrylate)-glycidyl methacrylate] copolymer of the polymer by this example will be obtained. The rate of the yield at this time was 79%.

[0030] 0.5 mols of synthetic 9-anthracene methyl acrylate of an example 3 Pori [9-anthracene methyl acrylate-(2-hydroxyethyl acrylate)-glycidyl acrylate] copolymer, 0.3 mols of 2-hydroxyethyl acrylate, and 0.2 mols of glycidyl acrylate are put into a 500ml round bottom flask, and it mixes. Then, it adds to said mixture, making tetrahydrofuran 300g prepared beforehand agitate. Then, after putting in 0.1g - 3g

of 2 and 2-azobisiso BUCHIRURO nitril, said mixture is made to react at 60 degrees C thru/or 70-degree-C temperature under nitrogen-gas-atmosphere mind for 5 to 20 hours. After reaction termination, if the solution is filtered and dried after settling ethyl ether or the Normal-hexane solvent, the Pori [9-anthracene methyl acrylate-(2-hydroxyethyl acrylate)-glycidyl acrylate] copolymer of the polymer by this example will be obtained. The rate of the yield at this time was 81%.

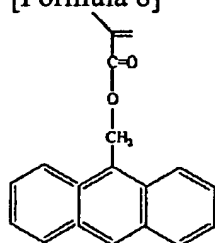
[0031] 0.5 mols of synthetic 9-anthracene methyl acrylate of an example 4 Pori [9-anthracene methyl acrylate-(3-hydroxypropyl acrylate)-glycidyl acrylate] copolymer, 0.3 mols of 3-hydroxypropyl acrylate, and 0.2 mols of glycidyl acrylate are put into a 500ml round bottom flask, and it mixes. Then, it adds to said mixture, making tetrahydrofuran 300g prepared beforehand agitate. Then, after putting in 0.1g - 3g of 2 and 2-azobisiso BUCHIRURO nitril, said mixture is made to react at 60 degrees C thru/or 70-degree-C temperature under nitrogen-gas-atmosphere mind for 5 to 20 hours. After reaction termination, if the solution is filtered and dried after settling ethyl ether or the Normal-hexane solvent, the Pori [9-anthracene methyl acrylate-(3-hydroxypropyl acrylate)-glycidyl acrylate] copolymer of the polymer by this example will be obtained. The rate of the yield at this time was 81%.

[0032] 0.5 mols of synthetic 9-anthracene methyl acrylate of an example 5 Pori [9-anthracene methyl acrylate-(4-hydroxy butyl acrylate)-glycidyl acrylate] copolymer, 0.3 mols of 4-hydroxy butyl acrylate, and 0.2 mols of glycidyl acrylate are put into a 500ml round bottom flask, and it mixes. Then, it adds to said mixture, making tetrahydrofuran 300g prepared beforehand agitate. Then, after putting in 0.1g - 3g of 2 and 2-azobisiso BUCHIRURO nitril, said mixture is made to react at 60 degrees C thru/or 70-degree-C temperature under nitrogen-gas-atmosphere mind for 5 to 20 hours. After reaction termination, if the solution is filtered and dried after settling ethyl ether or the Normal-hexane solvent, the Pori [9-anthracene methyl acrylate-(4-hydroxy butyl acrylate)-glycidyl acrylate] copolymer of the polymer by this example will be obtained. The rate of the yield at this time was 80%.

[0033] After dissolving 0.5 mols of synthetic 9-anthracene methanols and 0.5 mols of pyridines of synthetic 9-anthracene methyl methacrylate of an example 6 Pori [9-anthracene methyl methacrylate-(2-hydroxyethyl acrylate)-glycidyl methacrylate] copolymer in a tetrahydrofuran, 0.5 mols of methacryloyl chloride are added. After completion of a reaction, a solution is filtered and ethyl acetate extracts. If this extract is washed several times by aqua destillata and it dries with a distiller under reduced pressure, a 9-anthracene methyl meta-cleat like the following chemical formula 20 will be obtained (83% of rates of the yield).

[0034]

[Formula 8]



... (20)

0.5 mols of synthetic 9-anthracene methyl methacrylate of a Pori [9-anthracene methyl methacrylate-(2-hydroxyethyl acrylate)-glycidyl methacrylate] copolymer, 0.3 mols of 2-hydroxyethyl acrylate, and 0.2 mols of glycidyl methacrylate are put into a 500ml round bottom flask, and it mixes. Then, it adds to said mixture, making tetrahydrofuran 300g prepared beforehand agitate. Then, after putting in 0.1g - 3g of 2 and 2-azobisiso BUCHIRURO nitril, said mixture is made to react at 60 degrees C thru/or 70-degree-C temperature under nitrogen-gas-atmosphere mind for 5 to 20 hours. After reaction termination, if the solution is filtered and dried after settling ethyl ether or the Normal-hexane solvent, the Pori [9-anthracene methyl methacrylate-(2-hydroxyethyl acrylate)-glycidyl methacrylate] copolymer of the polymer by this example will be obtained. The rate of the yield at this time was 83%.

[0035] 0.5 mols of synthetic 9-anthracene methyl methacrylate of an example 7 Pori [9-anthracene methyl methacrylate-(3-hydroxypropyl acrylate)-glycidyl methacrylate] copolymer, 0.3 mols of 3-

hydroxypropyl acrylate, and 0.2 mols of glycidyl methacrylate are put into a 500ml round bottom flask, and it mixes. Then, it adds to said mixture, making tetrahydrofuran 300g prepared beforehand agitate. Then, after putting in 0.1g - 3g of 2 and 2-azobisiso BUCHIRURO nitril, said mixture is made to react at 60 degrees C thru/or 70-degree-C temperature under nitrogen-gas-atmosphere mind for 5 to 20 hours. After reaction termination, if the solution is filtered and dried after settling ethyl ether or the Normal-hexane solvent, the Pori [9-anthracene methyl methacrylate-(3-hydroxypropyl acrylate)-glycidyl methacrylate] copolymer of the polymer by this example will be obtained. The rate of the yield at this time was 80%.

[0036] 0.5 mols of synthetic 9-anthracene methyl methacrylate of an example 8 Pori [9-anthracene methyl methacrylate-(4-hydroxy butyl acrylate)-glycidyl methacrylate] copolymer, 0.3 mols of 4-hydroxy butyl acrylate, and 0.2 mols of glycidyl methacrylate are put into a 500ml round bottom flask, and it mixes. Then, it adds to said mixture, making tetrahydrofuran 300g prepared beforehand agitate. Then, after putting in 0.1g - 3g of 2 and 2-azobisiso BUCHIRURO nitril, said mixture is made to react at 60 degrees C thru/or 70-degree-C temperature under nitrogen-gas-atmosphere mind for 5 to 20 hours. After reaction termination, if the solution is filtered and dried after settling ethyl ether or the Normal-hexane solvent, the Pori [9-anthracene methyl methacrylate-(4-hydroxy butyl acrylate)-glycidyl methacrylate] copolymer of the polymer by this example will be obtained. The rate of the yield at this time was 80%.

[0037] 0.5 mols of synthetic 9-anthracene methyl methacrylate of an example 9 Pori [9-anthracene methyl methacrylate-(2-hydroxyethyl acrylate)-glycidyl methacrylate] copolymer, 0.3 mols of 2-hydroxyethyl acrylate, and 0.2 mols of glycidyl methacrylate are put into a 500ml round bottom flask, and it mixes. Then, it adds to said mixture, making tetrahydrofuran 300g prepared beforehand agitate. Then, after putting in 0.1g - 3g of 2 and 2-azobisiso BUCHIRURO nitril, said mixture is made to react at 60 degrees C thru/or 70-degree-C temperature under nitrogen-gas-atmosphere mind for 5 to 20 hours. After reaction termination, if the solution is filtered and dried after settling ethyl ether or the Normal-hexane solvent, the Pori [9-anthracene methyl methacrylate-(2-hydroxyethyl acrylate)-glycidyl methacrylate] copolymer of the polymer by this example will be obtained. The rate of the yield at this time was 79%.

[0038] 0.5 mols of synthetic 9-anthracene methyl methacrylate of an example 10 Pori [9-anthracene methyl methacrylate-(3-hydroxypropyl acrylate)-glycidyl acrylate] copolymer, 0.3 mols of 3-hydroxypropyl acrylate, and 0.2 mols of glycidyl acrylate are put into a 500ml round bottom flask, and it mixes. Then, it adds to said mixture, making tetrahydrofuran 300g prepared beforehand agitate. Then, after putting in 0.1g - 3g of 2 and 2-azobisiso BUCHIRURO nitril, said mixture is made to react at 60 degrees C thru/or 70-degree-C temperature under nitrogen-gas-atmosphere mind for 5 to 20 hours. After reaction termination, if the solution is filtered and dried after settling ethyl ether or the Normal-hexane solvent, the Pori [9-anthracene methyl methacrylate-(3-hydroxypropyl acrylate)-glycidyl acrylate] copolymer of the polymer by this example will be obtained. The rate of the yield at this time was 81%.

[0039] 0.5 mols of synthetic 9-anthracene methyl methacrylate of an example 11 Pori [9-anthracene methyl methacrylate-(4-hydroxy butyl acrylate)-glycidyl acrylate] copolymer, 0.3 mols of 4-hydroxy butyl acrylate, and 0.2 mols of glycidyl acrylate are put into a 500ml round bottom flask, and it mixes. Then, it adds to said mixture, making tetrahydrofuran 300g prepared beforehand agitate. Then, after putting in 0.1g - 3g of 2 and 2-azobisiso BUCHIRURO nitril, said mixture is made to react at 60 degrees C thru/or 70-degree-C temperature under nitrogen-gas-atmosphere mind for 5 to 20 hours. After reaction termination, if the solution is filtered and dried after settling ethyl ether or the Normal-hexane solvent, the Pori [9-anthracene methyl methacrylate-(4-hydroxy butyl acrylate)-glycidyl acrylate] copolymer of the polymer by this example will be obtained. The rate of the yield at this time was 80%.

[0040] 0.5 mols of synthetic 9-anthracene methyl acrylate of an example 12 Pori [9-anthracene methyl acrylate-(2-hydroxyethyl acrylate)-glycidyl methacrylate-methyl methacrylate] copolymer, 0.3 mols of 2-hydroxyethyl acrylate, 0.2 mols of glycidyl methacrylate, and 0.2 mols of methyl methacrylate are put into a 500ml round bottom flask, and it mixes. Then, it adds to said mixture, making tetrahydrofuran 300g prepared beforehand agitate. Then, after putting in 0.1g - 3g of 2 and 2-azobisiso BUCHIRURO

nitril, said mixture is made to react at 60 degrees C thru/or 70-degree-C temperature under nitrogen-gas-atmosphere mind for 5 to 20 hours. After reaction termination, if the solution is filtered and dried after settling ethyl ether or the Normal-hexane solvent, the Pori [9-anthracene methyl acrylate-(2-hydroxyethyl acrylate)-glycidyl methacrylate-methyl methacrylate] copolymer of the polymer by this example will be obtained. The rate of the yield at this time was 81%.

[0041] 0.5 mols of synthetic 9-anthracene methyl methacrylate of an example 13 Pori [9-anthracene methyl methacrylate-(3-hydroxypropyl acrylate)-glycidyl methacrylate-methyl methacrylate] copolymer, 0.3 mols of 3-hydroxypropyl acrylate, 0.2 mols of glycidyl methacrylate, and 0.2 mols of methyl methacrylate are put into a 500ml round bottom flask, and it mixes. Then, it adds to said mixture, making tetrahydrofuran 300g prepared beforehand agitate. Then, after putting in 0.1g - 3g of 2 and 2-azobisiso BUCHIRURO nitril, said mixture is made to react at 60 degrees C thru/or 70-degree-C temperature under nitrogen-gas-atmosphere mind for 5 to 20 hours. After reaction termination, if the solution is filtered and dried after settling ethyl ether or the Normal-hexane solvent, the Pori [9-anthracene methyl methacrylate-(3-hydroxypropyl acrylate)-glycidyl methacrylate-methyl methacrylate] copolymer of the polymer by this example will be obtained. The rate of the yield at this time was 79%.

[0042] 0.5 mols of synthetic 9-anthracene methyl acrylate of an example 14 Pori [9-anthracene methyl acrylate-(2-hydroxyethyl acrylate)-glycidyl methacrylate-methyl methacrylate] copolymer, 0.3 mols of 2-hydroxyethyl acrylate, 0.2 mols of glycidyl methacrylate, and 0.2 mols of methyl methacrylate are put into a 500ml round bottom flask, and it mixes. Then, it adds to said mixture, making tetrahydrofuran 300g prepared beforehand agitate. Then, after putting in 0.1g - 3g of 2 and 2-azobisiso BUCHIRURO nitril, said mixture is made to react at 60 degrees C thru/or 70-degree-C temperature under nitrogen-gas-atmosphere mind for 5 to 20 hours. After reaction termination, if the solution is filtered and dried after settling ethyl ether or the Normal-hexane solvent, the Pori [9-anthracene methyl acrylate-(2-hydroxyethyl acrylate)-glycidyl methacrylate-methyl methacrylate] copolymer of the polymer by this example will be obtained. The rate of the yield at this time was 80%.

[0043] 0.5 mols of synthetic 9-anthracene methyl acrylate of an example 15 Pori [9-anthracene methyl acrylate-(3-hydroxypropyl acrylate)-glycidyl methacrylate-methyl methacrylate] copolymer, 3-hydroxypropyl acrylate, 0.2 mols of glycidyl methacrylate, and 0.2 mols of methyl methacrylate are put into a 500ml round bottom flask, and it mixes. Then, it adds to said mixture, making tetrahydrofuran 300g prepared beforehand agitate. Then, after putting in 0.1g - 3g of 2 and 2-azobisiso BUCHIRURO nitril, said mixture is made to react at 60 degrees C thru/or 70-degree-C temperature under nitrogen-gas-atmosphere mind for 5 to 20 hours. After reaction termination, if the solution is filtered and dried after settling ethyl ether or the Normal-hexane solvent, the Pori [9-anthracene methyl acrylate-(3-hydroxypropyl acrylate)-glycidyl methacrylate-methyl methacrylate] copolymer of the polymer by this example will be obtained. The rate of the yield at this time was 81%.

[0044] 0.5 mols of synthetic 9-anthracene methyl acrylate of an example 16 Pori [9-anthracene methyl acrylate-(4-hydroxy butyl acrylate)-glycidyl methacrylate-methyl methacrylate] copolymer, 0.3 mols of 4-hydroxy butyl acrylate, 0.2 mols of glycidyl methacrylate, and 0.2 mols of methyl methacrylate are put into a 500ml round bottom flask, and it mixes. Then, it adds to said mixture, making tetrahydrofuran 300g prepared beforehand agitate. Then, after putting in 0.1g - 3g of 2 and 2-azobisiso BUCHIRURO nitril, said mixture is made to react at 60 degrees C thru/or 70-degree-C temperature under nitrogen-gas-atmosphere mind for 5 to 20 hours. After reaction termination, if the solution is filtered and dried after settling ethyl ether or the Normal-hexane solvent, the Pori [9-anthracene methyl acrylate-(4-hydroxy butyl acrylate)-glycidyl methacrylate-methyl methacrylate] copolymer of the polymer by this example will be obtained. The rate of the yield at this time was 81%.

[0045] 0.5 mols of synthetic 9-anthracene methyl methacrylate of an example 17 Pori [9-anthracene methyl methacrylate-(2-hydroxyethyl acrylate)-glycidyl methacrylate-methyl methacrylate] copolymer, 0.3 mols of 2-hydroxyethyl acrylate, 0.2 mols of glycidyl methacrylate, and 0.2 mols of methyl methacrylate are put into a 500ml round bottom flask, and it mixes. Then, it adds to said mixture, making tetrahydrofuran 300g prepared beforehand agitate. Then, after putting in 0.1g - 3g of 2 and 2-azobisiso BUCHIRURO nitril, said mixture is made to react at 60 degrees C thru/or 70-degree-C

temperature under nitrogen-gas-atmosphere mind for 5 to 20 hours. After reaction termination, if the solution is filtered and dried after settling ethyl ether or the Normal-hexane solvent, the Pori [9-anthracene methyl methacrylate-(2-hydroxyethyl acrylate)-glycidyl methacrylate-methyl methacrylate] copolymer of the polymer by this example will be obtained. The rate of the yield at this time was 79%.

[0046] 0.5 mols of synthetic 9-anthracene methyl methacrylate of an example 18 Pori [9-anthracene methyl methacrylate-(3-hydroxypropyl acrylate)-glycidyl methacrylate-methyl methacrylate] copolymer, 0.3 mols of 3-hydroxypropyl acrylate, 0.2 mols of glycidyl methacrylate, and 0.2 mols of methyl methacrylate are put into a 500ml round bottom flask, and it mixes. Then, it adds to said mixture, making tetrahydrofuran 300g prepared beforehand agitate. Then, after putting in 0.1g - 3g of 2 and 2-azobisiso BUCHIRURO nitril, said mixture is made to react at 60 degrees C thru/or 70-degree-C temperature under nitrogen-gas-atmosphere mind for 5 to 20 hours. After reaction termination, if the solution is filtered and dried after settling ethyl ether or the Normal-hexane solvent, the Pori [9-anthracene methyl methacrylate-(3-hydroxypropyl acrylate)-glycidyl methacrylate-methyl methacrylate] copolymer of the polymer by this example will be obtained. The rate of the yield at this time was 80%.

[0047] 0.5 mols of synthetic 9-anthracene methyl methacrylate of an example 19 Pori [9-anthracene methyl methacrylate-(4-hydroxy butyl acrylate)-glycidyl methacrylate-methyl methacrylate] copolymer, 0.3 mols of 4-hydroxy butyl acrylate, 0.2 mols of glycidyl methacrylate, and 0.2 mols of methyl methacrylate are put into a 500ml round bottom flask, and it mixes. Then, it adds to said mixture, making tetrahydrofuran 300g prepared beforehand agitate. Then, after putting in 0.1g - 3g of 2 and 2-azobisiso BUCHIRURO nitril, said mixture is made to react at 60 degrees C thru/or 70-degree-C temperature under nitrogen-gas-atmosphere mind for 5 to 20 hours. After reaction termination, if the solution is filtered and dried after settling ethyl ether or the Normal-hexane solvent, the Pori [9-anthracene methyl methacrylate-(2-hydroxyethyl acrylate)-glycidyl methacrylate-methyl methacrylate] copolymer of the polymer by this example will be obtained. The rate of the yield at this time was 80%.

[0048] 0.5 mols of synthetic 9-anthracene methyl methacrylate of an example 20 Pori [9-anthracene methyl methacrylate-(2-hydroxyethyl acrylate)-glycidyl methacrylate-methyl methacrylate] copolymer, 0.3 mols of 2-hydroxyethyl acrylate, 0.2 mols of glycidyl methacrylate, and 0.2 mols of methyl methacrylate are put into a 500ml round bottom flask, and it mixes. Then, it adds to said mixture, making tetrahydrofuran 300g prepared beforehand agitate. Then, after putting in 0.1g - 3g of 2 and 2-azobisiso BUCHIRURO nitril, said mixture is made to react at 60 degrees C thru/or 70-degree-C temperature under nitrogen-gas-atmosphere mind for 5 to 20 hours. After reaction termination, if the solution is filtered and dried after settling ethyl ether or the Normal-hexane solvent, the Pori [9-anthracene methyl methacrylate-(2-hydroxyethyl acrylate)-glycidyl methacrylate-methyl methacrylate] copolymer of the polymer by this example will be obtained. The rate of the yield at this time was 80%.

[0049] 0.5 mols of synthetic 9-anthracene methyl methacrylate of an example 21 Pori [9-anthracene methyl methacrylate-(4 hydroxyethyl acrylate)-glycidyl methacrylate-methyl methacrylate] copolymer, 0.3 mols of 4 hydroxyethyl acrylate, 0.2 mols of glycidyl methacrylate, and 0.2 mols of methyl methacrylate are put into a 500ml round bottom flask, and it mixes. Then, it adds to said mixture, making tetrahydrofuran 300g prepared beforehand agitate. Then, after putting in 0.1g - 3g of 2 and 2-azobisiso BUCHIRURO nitril, said mixture is made to react at 60 degrees C thru/or 70-degree-C temperature under nitrogen-gas-atmosphere mind for 5 to 20 hours. After reaction termination, if the solution is filtered and dried after settling ethyl ether or the Normal-hexane solvent, the Pori [9-anthracene methyl methacrylate-(4 hydroxyethyl acrylate)-glycidyl methacrylate-methyl methacrylate] copolymer of the polymer by this example will be obtained. The rate of the yield at this time was 81%.

[0050] 0.5 mols of synthetic 9-anthracene methyl methacrylate of an example 22 Pori [9-anthracene methyl methacrylate-(2-hydroxyethyl acrylate)-glycidyl methacrylate-methyl methacrylate] copolymer, 0.3 mols of 2-hydroxyethyl acrylate, 0.2 mols of glycidyl methacrylate, and 0.2 mols of methyl methacrylate are put into a 500ml round bottom flask, and it mixes. Then, it adds to said mixture, making tetrahydrofuran 300g prepared beforehand agitate. Then, after putting in 0.1g - 3g of 2 and 2-azobisiso BUCHIRURO nitril, said mixture is made to react at 60 degrees C thru/or 70-degree-C temperature under nitrogen-gas-atmosphere mind for 5 to 20 hours. After reaction termination, if the

solution is filtered and dried after settling ethyl ether or the Normal-hexane solvent, the Pori [9-anthracene methyl methacrylate-(2-hydroxyethyl acrylate)-glycidyl methacrylate-methyl methacrylate] copolymer of the polymer by this example will be obtained. The rate of the yield at this time was 80%. [0051] The polymer (resin) which has the manufacture approach I of example 23 antireflection film, for example, said general formula which was obtained in the examples 1-22, and the chemical structure of II is dissolved in 200 - 5000% of the weight of the solvent of propylene glycol methyl ether acetate (PGMEA). At least one chosen from the groups who change from the chemical formula 1 of the above-mentioned table 2 thru/or the compound of 18 to this solution, or 0.1 - 30 % of the weight of combined things are added. Then, this compost is filtered, it applies on a wiper, and hard baking (for example, 100-300 degrees C for 10 - 1000 seconds) of the wiper with which it coated is carried out. Then, on the formed antireflection film, the actinolite can be added by the usual approach or a detailed pattern can overly be formed.

[0052]

[Effect of the Invention] As mentioned above, the antireflection film concerning this invention obtained by adding one or the combined thing of a chemical formula 1 thru/or either of 18 to the polymer which makes general formulas I and II basic structure contains the substituent of the chromophore which fills sufficient absorbance which it should have as an antireflection film. By this, the polymer by this invention can overly be used as an antireflection film in a detailed pattern formation process in the case of semi-conductor manufacture. For example, while being able to prevent an echo of the lower film in the lithography process using 248nm (ArF), 193nm (ArF), and 157nm (F2) laser, the stationary wave produced by change of the thickness of light and the photoresist itself is removable. by it, 64M, 256M, 1G, 4G, and 16GDRAM were stabilized -- since a detailed pattern can overly be formed, the rate of the yield of a product increases.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-264921
(P2000-264921A)

(43) 公開日 平成12年9月26日 (2000.9.26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 8 F 20/12		C 0 8 F 20/12	
C 0 7 C 67/14		C 0 7 C 67/14	
69/54		69/54	Z
C 0 8 F 220/14		C 0 8 F 220/14	
220/28		220/28	
審査請求 未請求 請求項の数52 O L (全 15 頁)			

(21) 出願番号 特願平11-354492
(22) 出願日 平成11年12月14日 (1999.12.14)
(31) 優先権主張番号 8 6 6 8 / 1 9 9 9
(32) 優先日 平成11年3月15日 (1999.3.15)
(33) 優先権主張国 韓国 (K R)

(71) 出願人 599000038
ヒュンダイ エレクトロニクス インダス
トリーズ カンパニー リミテッド
大韓民国 ギュンギドー イーチョンシ
ブバルエウプ アミリ サン 136-1
(72) 発明者 ジュン ミン ホ
大韓民国 ギュンギドー イーチョンシ
ブバルエウプ アミリ サン 136-1
ヒュンダイ エレクトロニクス インダス
トリーズ カンパニー リミテッド内
(74) 代理人 100068755
弁理士 恩田 博宣 (外1名)

最終頁に続く

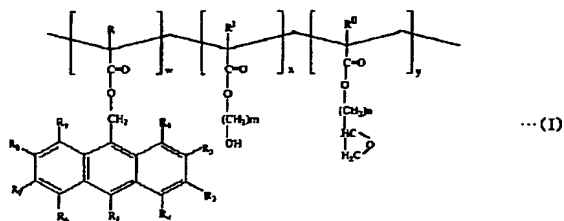
(54) 【発明の名称】 有機反射防止重合体およびその製造方法

(57) 【要約】

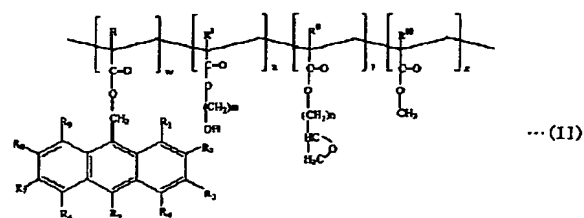
【課題】 光およびフォトリジスト自体の厚さによって生じる定常波を除去し、安定した超微細パターンを形成可能な有機反射防止重合体およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 下記的一般式 I および II で表される重合体化合物。

【化9】



【化10】



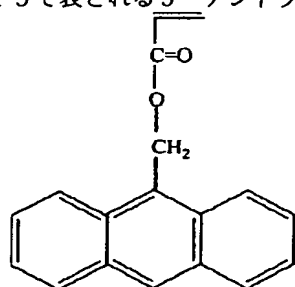
本発明による重合体を、半導体製造の際の超微細パターン形成工程における反射防止膜として使用することができる。例えば、248 nm (ArF)、193 nm (ArF) および 157 nm (F₂) レーザーを利用するリソグラフィ工程においては下部膜の反射を防止することができ、且つ光およびフォトリジスト自らの厚さの変化によって生じる定常波を除去することができる。それによって、64 M、256 M、1 G、4 G、16 G D RAM の安定した超微細パターンを形成することができるので、製品の歩留り率が增大する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の化学式19で表される9-アントラ*

* センメチルアクリレート。

【化1】

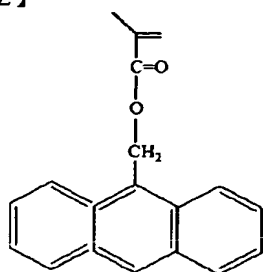


... (19)

【請求項2】 9-アントラセンメタノールとピリジンをテトラヒドロフランに溶解させた後、アクリロイルクロライドを加える請求項1に記載の9-アントラセンメチルアクリレートの製造方法。

【請求項3】 下記の化学式20で表される9-アントラセンメチルメタクリレート。

【化2】



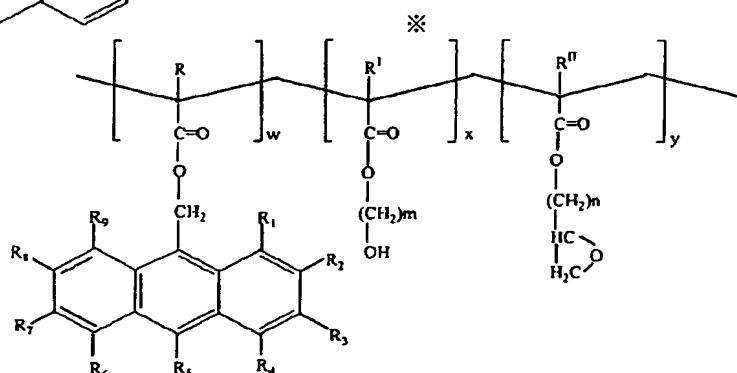
... (20)

20

※ 【請求項4】 9-アントラセンメタノールとピリジンをテトラヒドロフランに溶解させた後、メタクリルロイルクロライドを加える請求項3に記載の9-アントラセンメチルメタクリレートの製造方法。

【請求項5】 下記の一般式Iで表される重合体化合物。

【化3】



... (I)

(上式中、R、R'、R'' はそれぞれ水素またはメチル基、R1乃至R9はそれぞれ水素、ヒドロキシ、メトキシカルボニル、カルボキシル、ヒドロキシメチル、または置換若しくは非置換された直鎖若しくは分岐鎖C1~C3のアルキル、アルカン、アルコキシアルキルまたはアルコシアルカン、w、xおよびyはそれぞれ0、0.1~0.9のモル比、m、nはそれぞれ1~4の定数を示している。)

【請求項6】 R、R'、R'' はそれぞれ水素またはメチル基、R1乃至R9はそれぞれ水素、w、xおよびyはそれぞれ0、0.1~0.9のモル比、m、nはそれぞれ1~4の定数を示している請求項5に記載の重合体化合物。

【請求項7】 ポリ[9-アントラセンメチルアクリレート-(2-ヒドロキシエチルアクリレート)-グリシ

ジルメタクリレート]であり、各単量体のモル比は5:3:2である請求項5または請求項6に記載の重合体化合物。

40 【請求項8】 ポリ[9-アントラセンメチルアクリレート-(3-ヒドロキシプロピルアクリレート)-グリシジルメタクリレート]であり、各単量体のモル比は5:3:2である請求項5または請求項6に記載の重合体化合物。

【請求項9】 ポリ[9-アントラセンメチルアクリレート-(2-ヒドロキシエチルアクリレート)-グリシジルアクリレート]であり、各単量体のモル比は5:3:2である請求項5または請求項6に記載の重合体化合物。

50 【請求項10】 ポリ[9-アントラセンメチルアクリ

レートー(3-ヒドロキシプロピルアクリレート)ーグリシジルアクリレート]であり、各単量体のモル比は5:3:2である請求項5または請求項6に記載の重合体化合物。

【請求項11】 ポリ[9-アントラセンメチルアクリレートー(4-ヒドロキシブチルアクリレート)ーグリシジルアクリレート]であり、各単量体のモル比は5:3:2である請求項5または請求項6に記載の重合体化合物。

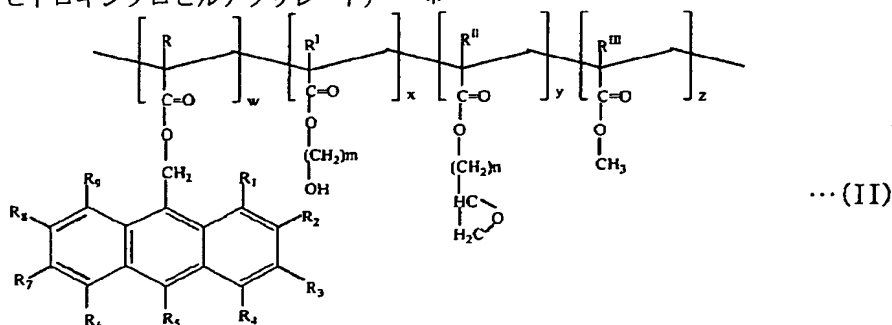
【請求項12】 ポリ[9-アントラセンメチルメタクリレートー(2-ヒドロキシエチルアクリレート)ーグリシジルメタクリレート]であり、各単量体のモル比は5:3:2である請求項5または請求項6に記載の重合体化合物。

【請求項13】 ポリ[9-アントラセンメチルメタクリレートー(3-ヒドロキシプロピルアクリレート)ーグリシジルメタクリレート]であり、各単量体のモル比は5:3:2である請求項5または請求項6に記載の重合体化合物。

【請求項14】 ポリ[9-アントラセンメチルメタクリレートー(4-ヒドロキシブチルアクリレート)ーグリシジルメタクリレート]であり、各単量体のモル比は5:3:2である請求項5または請求項6に記載の重合体化合物。

【請求項15】 ポリ[9-アントラセンメチルメタクリレートー(2-ヒドロキシエチルアクリレート)ーグリシジルアクリレート]であり、各単量体のモル比は5:3:2である請求項5または請求項6に記載の重合体化合物。

【請求項16】 ポリ[9-アントラセンメチルメタクリレートー(3-ヒドロキシプロピルアクリレート)ー*



(上式中、R、R'、R''、R''' はそれぞれ水素またはメチル基、R₁乃至R₈はそれぞれ水素、ヒドロキシ、メトキシカルボニル、カルボキシル、ヒドロキシメチル、または置換若しくは非置換された直鎖若しくは分岐鎖C₁~C₅のアルキル、アルカン、アルコキシアルキルまたはアルコキシアルカン、w、x、yおよびzはそれぞれ0.01~0.99のモル比、m、nはそれぞれ1~4の定数を示している。)

【請求項24】 Rは水素またはメチル基、R₁乃至R₈は

*グリシジルアクリレート]であり、各単量体のモル比は5:3:2である請求項5または請求項6に記載の重合体化合物。

【請求項17】 ポリ[9-アントラセンメチルメタクリレートー(4-ヒドロキシブチルアクリレート)ーグリシジルアクリレート]であり、各単量体のモル比は5:3:2である請求項5または請求項6に記載の重合体化合物。

【請求項18】 9-アントラセンメチルアクリレート系の単量体と、ヒドロキシアルキルアクリレート系の単量体と、グリシジルアクリレート系の単量体とを開始剤と共に溶媒中で重合反応させることを含む請求項5の重合体化合物の製造方法。

【請求項19】 前記各単量体のモル比は0.01~0.99:0.01~0.99:0.01~0.99である請求項18に記載の製造方法。

【請求項20】 前記開始剤は2,2-アゾビスイソブチロニトリル、過酸化アセチル、過酸化ラウリル、t-過酸化ブチルから成るグループの中から選択された少なくともいずれか1つである請求項18に記載の製造方法。

【請求項21】 前記溶媒はテトラヒドロフラン、トルエン、ベンジン、メチルエチルケトンまたはジオキサンから成るグループの中から選択された少なくともいずれか1つである請求項18に記載の製造方法。

【請求項22】 前記重合反応は50~90℃の温度範囲で行われる請求項18に記載の製造方法。

【請求項23】 下記の一般式Iのような重合体化合物。

【化4】

それぞれ水素、w、x、yおよびzはそれぞれ0.01~0.99のモル比、m、nはそれぞれ1~4の定数を示している請求項23に記載の重合体化合物。

【請求項25】 ポリ[9-アントラセンメチルアクリレートー(2-ヒドロキシエチルアクリレート)ーグリシジルメタクリレートーメチルメタクリレート]であり、各単量体のモル比は3:3:2:2である請求項23または請求項24に記載の重合体化合物。

【請求項26】 ポリ[9-アントラセンメチルアクリ

レート-(3-ヒドロキシプロピルアクリレート)-グリシジルメタクリレート-メチルメタクリレート]であり、各単量体のモル比は3:3:2:2である請求項23または請求項24に記載の重合体化合物。

【請求項27】 ポリ[9-アントラセンメチルアクリレート-(2-ヒドロキシエチルアクリレート)-グリシジルメタクリレート-メチルメタクリレート]であり、各単量体のモル比は3:3:2:2である請求項23または請求項24に記載の重合体化合物。

【請求項28】 ポリ[9-アントラセンメチルアクリレート-(3-ヒドロキシプロピルアクリレート)-グリシジルメタクリレート-メチルメタクリレート]であり、各単量体のモル比は3:3:2:2である請求項23または請求項24に記載の重合体化合物。

【請求項29】 ポリ[9-アントラセンメチルアクリレート-(4-ヒドロキシブチルアクリレート)-グリシジルメタクリレート-メチルメタクリレート]であり、各単量体のモル比は3:3:2:2である請求項23または請求項24に記載の重合体化合物。

【請求項30】 ポリ[9-アントラセンメチルメタクリレート-(2-ヒドロキシエチルアクリレート)-グリシジルメタクリレート-メチルメタクリレート]であり、各単量体のモル比は3:3:2:2である請求項23または請求項24に記載の重合体化合物。

【請求項31】 ポリ[9-アントラセンメチルメタクリレート-(3-ヒドロキシプロピルアクリレート)-グリシジルメタクリレート-メチルメタクリレート]であり、各単量体のモル比は3:3:2:2である請求項23または請求項24に記載の重合体化合物。

【請求項32】 ポリ[9-アントラセンメチルメタクリレート-(4-ヒドロキシブチルアクリレート)-グリシジルメタクリレート-メチルメタクリレート]であり、各単量体のモル比は3:3:2:2である請求項23または請求項24に記載の重合体化合物。

【請求項33】 ポリ[9-アントラセンメチルメタクリレート-(2-ヒドロキシエチルアクリレート)-グリシジルメタクリレート-メチルメタクリレート]であり、各単量体のモル比は3:3:2:2である請求項23または請求項24に記載の重合体化合物。

【請求項34】 ポリ[9-アントラセンメチルメタクリレート-(3-ヒドロキシプロピルアクリレート)-グリシジルメタクリレート-メチルメタクリレート]であり、各単量体のモル比は3:3:2:2である請求項23または請求項24に記載の重合体化合物。

【請求項35】 ポリ[9-アントラセンメチルメタクリレート-(4-ヒドロキシブチルアクリレート)-グリシジルメタクリレート-メチルメタクリレート]であり、各単量体のモル比は3:3:2:2である請求項23または請求項24に記載の重合体化合物。

【請求項36】 9-アントラセンメチルアクリレート系の単量体、ヒドロキシアリールアクリレート系の単量体、グリシジルアクリレート系の単量体およびメチルメタクリレート系の単量体を開始剤と共に溶媒の中で重合反応させる請求項23に記載の重合体化合物の製造方法。

【請求項37】 前記各単量体のモル比は0.01~0.99:0.01~0.99:0.01~0.99:0.01~0.99である請求項36に記載の方法。

【請求項38】 前記開始剤は2,2-アゾビスイソブチロニトリル、過酸化アセチル、過酸化ラウリル、t-過酸化ブチルから成るグループの中から選択された少なくとも1つである請求項36に記載の方法。

【請求項39】 前記溶媒はテトラヒドロフラン、トルエン、ベンジン、メチルエチルケトンまたはジオキサンから成るグループの中から選択された少なくとも1つである請求項36に記載の方法。

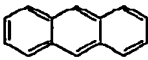
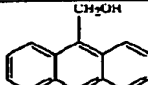
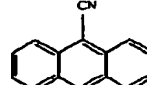
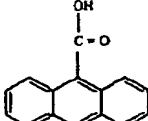
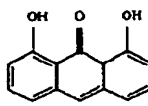
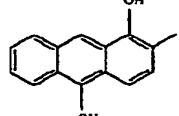
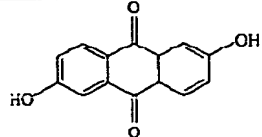
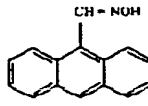
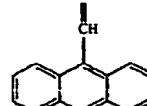
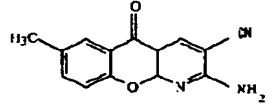
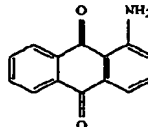
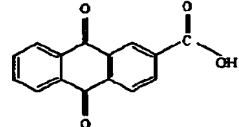
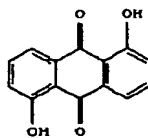
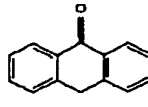
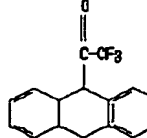
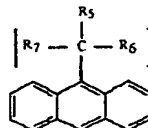
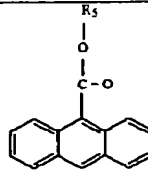
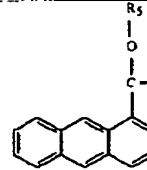
【請求項40】 前記重合反応は50~90℃の温度範囲で行われる請求項36に記載の方法。

【請求項41】 前記請求項5の重合体を含み、半導体製造工程に使われる反射防止膜。

【請求項42】 前記請求項23の重合体を含み、半導体製造工程に使われる反射防止膜。

【請求項43】 前記請求項5の重合体または請求項23の重合体と、添加剤として下記の表Iの化学式1乃至18で表される化合物から成るグループの中から選択された少なくとも1つの化合物とを含む反射防止膜。

【表1】

7		8
 アントラセン 化学式 1	 9-アントラセンメタノール 化学式 2	 9-アントラセンカルボニトリル 化学式 3
 9-アントラセンカルボン酸 化学式 4	 ジトラノール 化学式 5	 1,2,10-アントラセントリオール 化学式 6
 アントラフラビン酸 化学式 7	 9-アントラアルデヒドオキシム 化学式 8	 9-アントラアルデヒド 化学式 9
 2-アミノ-7-メチル-5-オキソ- 5H-[1]ベンゾピラノ[2,3-b]ピリジン-3-カルボニ トリル 化学式 10	 1-アミノアントラキノン 化学式 11	 アントラキノ-2-カルボン酸 化学式 12
 1,5-ジヒドロキシアントラ キノン 化学式 13	 アントロン 化学式 14	 9-アントリルトリフルオロメチ ルケトン 化学式 15
 9-アルキルアントラセン 誘導体 化学式 16	 9-カルボキシアルアントラセン 誘導体 化学式 17	 1-カルボキシアルアントラセン 誘導体 化学式 18

(ここで、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} および R_{15} はそれぞれ水素またはメチル基、ヒドロキシメチル、または置換並びに非置換された直鎖並びに分岐鎖 $C_1 \sim C_5$ のアルキル、アルカン、アルコキシアルキルまたはアルコキシアルカンを示している。)

【請求項 4 4】 前記請求項 5 の重合体を有機溶媒に溶解させた後、この溶液を濾過してウェーハに塗布し、かつハードベキングすることからなる半導体製造工程に用いる反射防止膜の製造方法。

【請求項 4 5】 重合体の重量当たり 200～5000 重量%の前記有機溶媒が用いられ、前記ハードベキ

40 グ工程の温度は 100～300℃で行われる請求項 4 4 に記載の方法。

【請求項 4 6】 前記請求項 2 3 の重合体を有機溶媒に溶解させた後、この溶液を濾過してウェーハに塗布し、かつハードベキングすることからなる半導体製造工程に使用される反射防止膜の製造方法。

【請求項 4 7】 重合体の重量当たり 200～5000 重量%の前記有機溶媒が用いられ、前記ハードベキング工程の温度は 100～300℃で行われる請求項 4 6 に記載の方法。

50 【請求項 4 8】 前記請求項 5 または 2 3 の重合体を有

機溶媒に溶解させた後、上記の表 I の化合物からなるグループの中で選択された一つまたは二つ以上の化合物を添加剤として添加して完全に溶解させ、濾過した溶液をウェーハに塗布し、かつハードベークングすることからなる半導体製造工程に用いる反射防止膜の製造方法。

【請求項 49】 重合体の重量当たり 200～5000 重量%の前記有機溶媒が用いられ、前記ハードベークング工程の温度は 100～300℃で行われる請求項 48 に記載の方法。

【請求項 50】 前記有機溶媒はエチル 3-エトキシプロピオネート、メチル 3-メトキシプロピオネート、シクロヘキサノン、プロピレングリコールメチルエーテルアセタートから成るグループの中から選択されたいずれかである請求項 44、46 または請求項 48 のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項 51】 前記添加剤は 0.1～30 重量%が用いられた請求項 48 に記載の製造方法。

【請求項 52】 前記請求項 41、42 または 43 のいずれか一項に記載の反射防止膜を用いて製造された半導体素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は半導体素子の製造工程中、248nm KrF、193nm ArF および 157nm F₂ レーザーによる、リソグラフィ用フォトリソグリストを使用した超微細パターン形成工程において、下部膜層の反射を防止して光およびフォトリソグリスト自体の厚さ変化によって生じる定在波を除去することができる反射防止用有機物質に関し、特に、64M、256M、1G、4G DRAM の超微細パターンの形成時に使用できる有機拡散反射防止重合体およびその製造方法に関する。また、本発明はこのような有機拡散反射防止重合体を含む拡散反射防止組成物と、これを用いた反射防止膜およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体の製造工程中、超微細パターン形成工程ではウェーハの下部膜層の光学的性質および減光膜厚さの変動による定在波 (standing wave)、反射ノッチ (reflective notch) と下部膜からの回折光および反射光による CD (critical dimension) の変動が不可避に起こる。したがって、露光源で使用する光の波長帯において光を良好に吸収する有機物質を導入し、下部膜層で反射を防止できる膜層を導入することが提案されている。この膜が反射防止膜 (ARC、anti-reflective coating) である。

【0003】反射防止膜は使用される物質の種類によって大きく無機系反射防止膜と有機系反射防止膜に区分されるか、その機構 (mechanism) によって吸収系反射防止膜と干渉系反射防止膜に分類される。365

nm 波長の I 線 (I-line) を用いた微細パターン形成工程では主に無機系反射防止膜が使用され、吸収系としては TiN および無定型カーボン (Amorphous C) が、干渉系としては主に SiON が使用されてきた。

【0004】KrF 光を用いた超微細パターン形成工程では主に無機系として SiON が使用されてきたが、近年の趨勢では、反射防止膜に有機系化合物が使用されるようになってきている。今までの動向に鑑みると、既存の KrF 用有機反射防止膜の多くは次のような基本条件を要する。

【0005】第一に、工程適用の際、フォトリソグリストが溶媒によって溶解されて剥がれる現象が起こらないこと。このためには成形膜が架橋構造をなすように設計される必要があり、副産物として化学物質が生じてはならない。

【0006】第二に、反射防止膜への酸またはアミン合成物の出入りがあるてはならない。酸が移行する場合はパターンの下面に「アンダーカッティング」が発生し、アミンのような塩基が移行する場合には「フッティング」現象が生ずる傾向があるからである。

【0007】第三に、フォトリソグリスト層をマスクとして利用してエッチングプロセスを効果的に行い得るために、反射防止膜はフォトリソグリスト層に比べて速いエッチング速度を持たなければならない。

【0008】第四に、反射防止膜は薄膜として機能すべきである。ArF ビームを用いる超微細パターン形成プロセスにおいてはまだ適切な反射防止膜が開発されていない。さらに、無機系反射防止膜の場合には 193nm 光源からの干渉を制御する物質が知られていないので、現在でも反射防止膜に有機系化合物を使用しようとする研究が進められている。

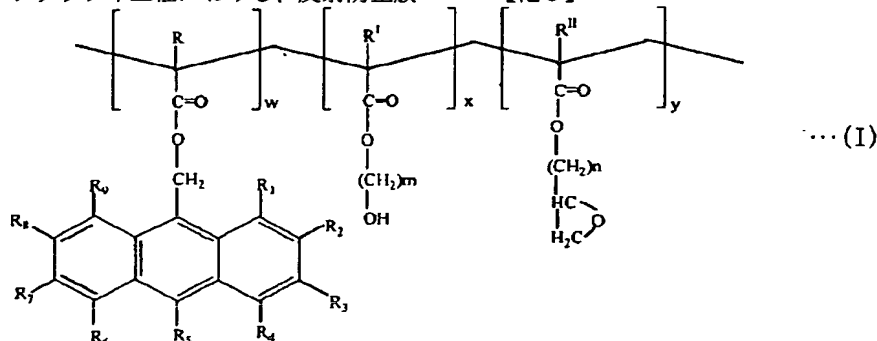
【0009】従って、すべての有機反射防止膜において、リソグラフィ・プロセスの際に発生する定在波および光反射を防止し、下部層からの回折および反射光の影響を除去するために、特定波長に対する光吸収度の大きい有機反射防止膜を使用および開発する必要がある。

【0010】米国特許第 4,910,122 号ではこのような有機系反射防止膜を開示しているが、これはフォトリソグラフィのような感光層の下部に導入され、反射光の欠点を除去する役目を果たす。この反射防止膜は光吸収染料成分を含み、均一薄膜の形態を有するものであり、これを導入すれば、従来は基板から反射された光を吸収して鋭い減光膜パターンを製造することができること述べられている。しかし、従来の DUV 用 ARC はその構成が複雑でかつ材料の選定に制限が多く、これによって工程に容易に適用するのは難しいという問題点がある。従来の反射防止膜の組成物にはたとえば上記の米国特許に開示されている成分として、ポリアミン酸 (polyamic acid)、クルクミン (curcumi

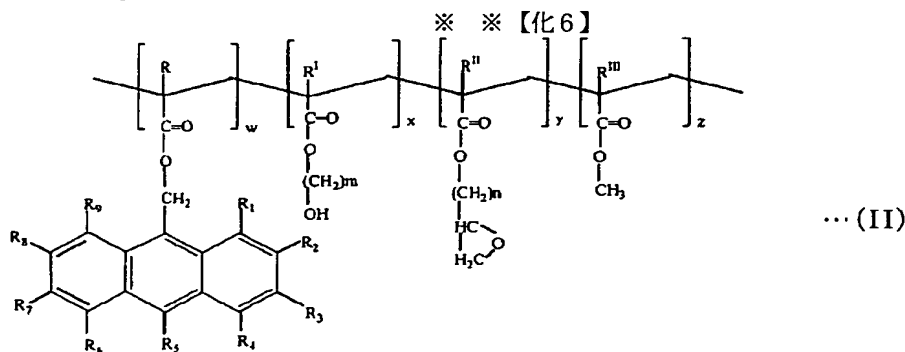
n)、ビキシン(bixin)、スーダンオレンジG(sudan orange G)、およびN-メチル-2-ピロリドン(N-methyl-2-pyrrolidone)の6種類化合物の混合物からなるものであった。これは各成分が特定波長の光を吸収する染料系統の化合物4種類と、これらを溶解させるための溶媒2種類からなっているが、構成成分が複雑でかつ調剤が容易ではない上、多成分系という点等から、のちに反射防止膜の上部に塗布されるレジスト組成物と相互混合(intermixing)されると望ましくない結果を招くという問題も有している。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明の目的は半導体素子の製造の際、193nm(ArF)および248nm(KrF)ビームを用いて超微細パターンを形成するフォトリソグラフィ工程における、反射防止膜*



【0016】



上式中、 R^I 、 R^{II} 、 R^{III} はそれぞれ水素またはメチル基、 R_1 乃至 R_9 はそれぞれ水素、ヒドロキシ、メトキシカルボニル、カルボキシル、ヒドロキシメチル、または置換若しくは非置換された直鎖若しくは分岐鎖C1~C5のアルキル、アルカン、アルコキシアルキルまたはアルコキシアルカン、 x 、 y および z はそれぞれ0.01~0.99のモル比、 m 、 n はそれぞれ1~4の定数をそれぞれ示している。

【0017】一般式Iの好ましい化合物において、 m は1または2、 n は1乃至4の定数である。一般式IIの好ましい化合物において、 m は1または2、 n は2乃至4の定数である。

【0018】

*に適宜に用いられる新規の化合物を提供することにある。

【0012】本発明の他の目的は、乱反射を防止することができる化学物質の製造方法を提供することにある。本発明のまた他の目的は、前記反射防止用の化合物を含有する反射防止膜の組成物およびその製造方法を提供することにある。

【0013】更に、本発明の他の目的は、前記反射防止膜用の化合物を使用して形成された反射防止膜およびその形成方法を提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明のARC樹脂は下記の一般式IとIIとで表される重合体から成るグループの中から選択されたいずれかである。

【0015】

【化5】

【発明の実施の形態】以下、発明の好適な実施形態についてより詳しく説明する。一般式Iで表される重合体化合物は、9-アントラセンメチルアクリレート系又は9-アントラセンメチルメタクリレート系の単量体と、ヒドロキシアルキルアクリレート系又はヒドロキシアルキルメタクリレート系の単量体と、グリシジルアクリレート系又はグリシジルメタクリレート系の単量体とを開始剤と共に溶媒中で重合反応させることによって得られる。

【0019】これらの3種類の単量体のモル比は0.01~0.99:0.01~0.99:0.01~0.99であり、好ましくは5:3:2である。一般式IIで表される重合体化合物は、9-アントラセンメチルアクリ

レート系又は9-アントラセンメチルメタクリレート系の単量体と、ヒドロキシアルキルアクリレート系又はヒドロキシアルキルメタクリレート系の単量体と、グリシジルアクリレート系又はグリシジルメタクリレート系の単量体と、メチルメタクリレート系の単量体とを開始剤と共に溶媒中で重合反応させることによって得られる。

【0020】これらの4種類の単量体のモル比は0.01～0.99：0.01～0.99：0.01～0.99：0.01～0.99であり、好ましくは3：3：2：2である。

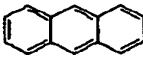
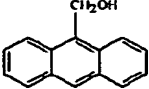
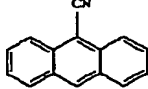
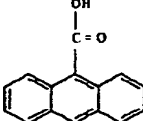
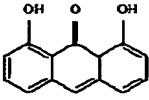
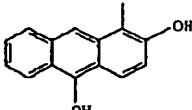
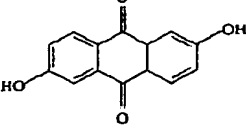
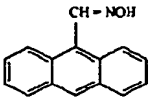
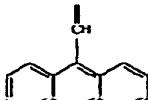
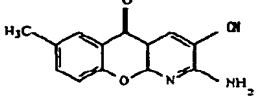
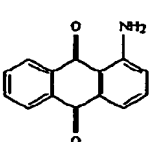
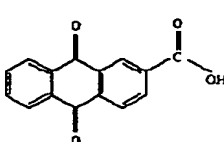
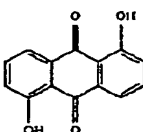
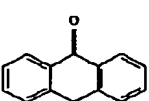
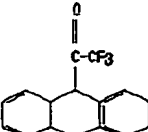
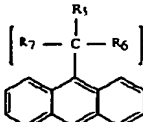
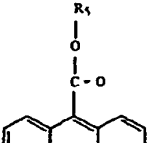
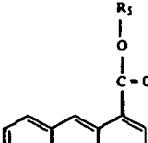
【0021】重合体IまたはIIのいずれの場合も、使用する開始剤は、2,2-アゾビスイソブチロニトリル、過酸化アセチル、過酸化ラウリル、t-過酸化ブチルから成るグループから選択された少なくともいずれか

1つである。また、使用する溶媒は、テトラヒドロフラン、トルエン、ベンジン、メチルエチルケトン、またはジオキサンから成るグループから選択された少なくともいずれか1つである。

【0022】重合反応は、50～90℃の温度範囲で行われることが望ましい。本発明には、重合体Iまたは重合体IIを含有し、半導体製造工程に使われる反射防止膜が含まれ、更には、重合体Iまたは重合体IIに下記の表2の化学式1乃至18で表される化合物から成るグループの中から選択された少なくとも1つの化合物を添加剤として加えたものを含有する反射防止膜も含まれる。

【0023】

【表2】

15		16
 アントラセン 化学式 1	 9-アントラセンメタノール 化学式 2	 9-アントラセンカルボニトリル 化学式 3
 9-アントラセンカルボン酸 化学式 4	 ジトラノール 化学式 5	 1,2,10-アントラセントリオール 化学式 6
 アントラフラビン酸 化学式 7	 9-アントラアルデヒドオキシム 化学式 8	 9-アントラアルデヒド 化学式 9
 2-アミノ-7-メチル-5-オキソ- 5H-[1]ベンゾピラノ〔 2,3-b〕ピリジン-3-カルボニ トリル 化学式 10	 1-アミノアントラキノン 化学式 11	 アントラキノン-2-カルボン酸 化学式 12
 1,5-ジヒドロキシアントラ キノン 化学式 13	 アントロン 化学式 14	 9-アントリトリフルオロメチ ルケトン 化学式 15
 9-アルキルアントラセン 誘導体 化学式 16	 9-カルボキシルアントラセン 誘導体 化学式 17	 1-カルボキシルアントラセン 誘導体 化学式 18

(ここで、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} および R_{15} はそれぞれ水素またはメチル基、ヒドロキシメチル、または置換並びに非置換された直鎖並びに分岐鎖 $C_1 \sim C_5$ のアルキル、アルカン、アルコキシアリルまたはアルコキシアリルを示している。)

また、重合体 I または重合体 II を有機溶媒に溶解させた後、あるいは重合体 I または重合体 II を有機溶媒に溶解させてからさらに上記の表 2 の化合物からなるグループの中から選択された少なくとも 1 つの化合物を添加剤として完全に溶解させた後、この溶媒を濾過してウェーハに塗布し、かつハードベキングすることにより半

導体製造工程に用いる反射防止膜を製造することができる。

【0024】この製造方法において、特に有機溶媒は重合体の重量当たり 200～5000 重量%が用いられ、ハードベキング工程の温度は 100～300℃で行われることが望ましい。

【0025】有機溶媒は、エチル-3-エトキシプロピオネート、メチル-3-メトキシプロピオネート、シクロヘキサノン、プロピレングリコールメチルエーテルアセテートから成るグループの中から選択されたいずれかであることが望ましい。

【0026】また、添加剤を加える場合には、0.1～30重量%の添加剤を使用することが望ましい。この反射防止膜の製造方法および反射防止膜を用いて製造された半導体素子も、本発明に含まれる。

【0027】以下、本発明の好適な実施例について説明する。本実施例は本発明の権利範囲を限定するものではなく、ただ例示として提示されたものである。

実施例1

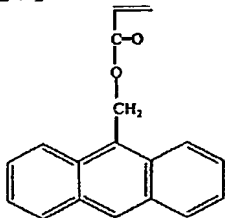
ポリ[9-アントラセンメチルアクリレート-(2-ヒドロキシエチルアクリレート)-グリシジルメタクリレート]共重合体の合成

9-アントラセンメチルアクリレートの合成

9-アントラセンメタノール0.5モルとピリジン0.5モルとをテトラヒドロフランに溶解させた後、アクリロイルクロライド0.5モルを加える。反応の完了後、溶液を濾過して酢酸エチルで抽出する。この抽出物を蒸留水で数回洗って、減圧下で蒸留器により乾燥すると、下記の化学式19のような9-アントラセンメチルアクリレートが得られる(歩留り率84%)。

【0028】

【化7】



... (19)

ポリ[9-アントラセンメチルアクリレート-(2-ヒドロキシエチルアクリレート)-グリシジルメタクリレート]共重合体の合成

前記のように合成された9-アントラセンメチルアクリレート0.5モル、2-ヒドロキシエチルアクリレート0.3モル、およびグリシジルメタクリレート0.2モルを500mlの丸底フラスコに入れて混合する。続いて、予め準備したテトラヒドロフラン300gを攪拌させながら前記混合物に加える。続いて、2,2-アゾビスイソブチルロニトリルを0.1g～3g入れた後、前記混合物を窒素雰囲気下で60℃乃至70℃温度で5～20時間反応させる。反応終了後、その溶液をエチルエーテルまたはノーマルヘキサン溶媒に沈殿させた後、濾過して乾燥させると、本実施例による重合体のポリ[9-アントラセンメチルアクリレート(2-ヒドロキシエチルアクリレート)-グリシジルメタクリレート]共重合体得られる。この時の歩留り率は80%であった。

【0029】実施例2

ポリ[9-アントラセンメチルアクリレート-(3-ヒドロキシプロピルアクリレート)-グリシジルメタクリレート]共重合体の合成

実施例1で合成された9-アントラセンメチルアクリレート0.5モル、3-ヒドロキシプロピルアクリレート0.3モル、およびグリシジルメタクリレート0.2モルを500mlの丸底フラスコに入れて混合する。続いて、予め準備したテトラヒドロフラン300gを攪拌させながら前記混合物に加える。続いて、2,2-アゾビスイソブチルロニトリルを0.1g～3g入れた後、前記混合物を窒素雰囲気下で60℃乃至70℃温度で5～20時間反応させる。反応終了後、その溶液をエチルエーテルまたはノーマルヘキサン溶媒に沈殿させた後、濾過して乾燥させると、本実施例による重合体のポリ[9-アントラセンメチルアクリレート-(3-ヒドロキシプロピルアクリレート)-グリシジルメタクリレート]共重合体得られる。この時の歩留り率は79%であった。

【0030】実施例3

ポリ[9-アントラセンメチルアクリレート-(2-ヒドロキシエチルアクリレート)-グリシジルアクリレート]共重合体の合成

9-アントラセンメチルアクリレート0.5モル、2-ヒドロキシエチルアクリレート0.3モル、およびグリシジルアクリレート0.2モルを500mlの丸底フラスコに入れて混合する。続いて、予め準備したテトラヒドロフラン300gを攪拌させながら前記混合物に加える。続いて、2,2-アゾビスイソブチルロニトリルを0.1g～3g入れた後、前記混合物を窒素雰囲気下で60℃乃至70℃温度で5～20時間反応させる。反応終了後、その溶液をエチルエーテルまたはノーマルヘキサン溶媒に沈殿させた後、濾過して乾燥させると、本実施例による重合体のポリ[9-アントラセンメチルアクリレート-(2-ヒドロキシエチルアクリレート)-グリシジルアクリレート]共重合体得られる。この時の歩留り率は81%であった。

【0031】実施例4

ポリ[9-アントラセンメチルアクリレート-(3-ヒドロキシプロピルアクリレート)-グリシジルアクリレート]共重合体の合成

9-アントラセンメチルアクリレート0.5モル、3-ヒドロキシプロピルアクリレート0.3モル、およびグリシジルアクリレート0.2モルを500mlの丸底フラスコに入れて混合する。続いて、予め準備したテトラヒドロフラン300gを攪拌させながら前記混合物に加える。続いて、2,2-アゾビスイソブチルロニトリルを0.1g～3g入れた後、前記混合物を窒素雰囲気下で60℃乃至70℃温度で5～20時間反応させる。反応終了後、その溶液をエチルエーテルまたはノーマルヘキサン溶媒に沈殿させた後、濾過して乾燥させると、本実施例による重合体のポリ[9-アントラセンメチルアクリレート-(3-ヒドロキシプロピルアクリレート)-グリシジルアクリレート]共重合体得られる。

この時の歩留り率は81%であった。

【0032】実施例5

ポリ[9-アントラセンメチルアクリレート-(4-ヒドロキシブチルアクリレート)-グリシジルアクリレート]共重合体の合成

9-アントラセンメチルアクリレート0.5モル、4-ヒドロキシブチルアクリレート0.3モル、およびグリシジルアクリレート0.2モルを500mlの丸底フラスコに入れて混合する。続いて、予め準備したテトラヒドロフラン300gを攪拌させながら前記混合物に加える。続いて、2, 2-アゾビスイソブチルロニトリルを0.1g~3g入れた後、前記混合物を窒素雰囲気下で60℃乃至70℃温度で5~20時間反応させる。反応終了後、その溶液をエチルエーテルまたはノーマルヘキサン溶媒に沈殿させた後、濾過して乾燥させると、本実施例による重合体のポリ[9-アントラセンメチルアクリレート-(4-ヒドロキシブチルアクリレート)-グリシジルアクリレート]共重合体を得られる。この時の歩留り率は80%であった。

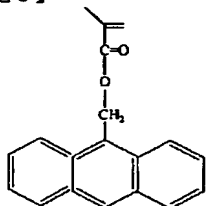
【0033】実施例6

ポリ[9-アントラセンメチルメタクリレート-(2-ヒドロキシエチルアクリレート)-グリシジルメタクリレート]共重合体の合成

9-アントラセンメチルメタクリレートの合成
9-アントラセンメタノール0.5モルとピリジン0.5モルとをテトラヒドロフランに溶解させた後、メタクリロイルクロライド0.5モルを加える。反応の完了後、溶液を濾過して酢酸エチルで抽出する。この抽出物を蒸留水で数回洗って、減圧下で蒸留器により乾燥すると、下記の化学式20のような9-アントラセンメチルメタクリレートが得られる(歩留り率83%)。

【0034】

【化8】



... (20)

ポリ[9-アントラセンメチルメタクリレート-(2-ヒドロキシエチルアクリレート)-グリシジルメタクリレート]共重合体の合成

9-アントラセンメチルメタクリレート0.5モル、2-ヒドロキシエチルアクリレート0.3モル、およびグリシジルメタクリレート0.2モルを500mlの丸底フラスコに入れて混合する。続いて、予め準備したテトラヒドロフラン300gを攪拌させながら前記混合物に加える。続いて、2, 2-アゾビスイソブチルロニトリルを0.1g~3g入れた後、前記混合物を窒素雰囲気下で60℃乃至70℃温度で5~20時間反応させる。

反応終了後、その溶液をエチルエーテルまたはノーマルヘキサン溶媒に沈殿させた後、濾過して乾燥させると、本実施例による重合体のポリ[9-アントラセンメチルメタクリレート-(2-ヒドロキシエチルアクリレート)-グリシジルメタクリレート]共重合体を得られる。この時の歩留り率は83%であった。

【0035】実施例7

ポリ[9-アントラセンメチルメタクリレート-(3-ヒドロキシプロピルアクリレート)-グリシジルメタクリレート]共重合体の合成

9-アントラセンメチルメタクリレート0.5モル、3-ヒドロキシプロピルアクリレート0.3モル、およびグリシジルメタクリレート0.2モルを500mlの丸底フラスコに入れて混合する。続いて、予め準備したテトラヒドロフラン300gを攪拌させながら前記混合物に加える。続いて、2, 2-アゾビスイソブチルロニトリルを0.1g~3g入れた後、前記混合物を窒素雰囲気下で60℃乃至70℃温度で5~20時間反応させる。反応終了後、その溶液をエチルエーテルまたはノーマルヘキサン溶媒に沈殿させた後、濾過して乾燥させると、本実施例による重合体のポリ[9-アントラセンメチルメタクリレート-(3-ヒドロキシプロピルアクリレート)-グリシジルメタクリレート]共重合体を得られる。この時の歩留り率は80%であった。

【0036】実施例8

ポリ[9-アントラセンメチルメタクリレート-(4-ヒドロキシブチルアクリレート)-グリシジルメタクリレート]共重合体の合成

9-アントラセンメチルメタクリレート0.5モル、4-ヒドロキシブチルアクリレート0.3モル、およびグリシジルメタクリレート0.2モルを500mlの丸底フラスコに入れて混合する。続いて、予め準備したテトラヒドロフラン300gを攪拌させながら前記混合物に加える。続いて、2, 2-アゾビスイソブチルロニトリルを0.1g~3g入れた後、前記混合物を窒素雰囲気下で60℃乃至70℃温度で5~20時間反応させる。反応終了後、その溶液をエチルエーテルまたはノーマルヘキサン溶媒に沈殿させた後、濾過して乾燥させると、本実施例による重合体のポリ[9-アントラセンメチルメタクリレート-(4-ヒドロキシブチルアクリレート)-グリシジルメタクリレート]共重合体を得られる。この時の歩留り率は80%であった。

【0037】実施例9

ポリ[9-アントラセンメチルメタクリレート-(2-ヒドロキシエチルアクリレート)-グリシジルメタクリレート]共重合体の合成

9-アントラセンメチルメタクリレート0.5モル、2-ヒドロキシエチルアクリレート0.3モル、およびグリシジルメタクリレート0.2モルを500mlの丸底フラスコに入れて混合する。続いて、予め準備したテ

ラヒドロフラン300gを攪拌させながら前記混合物に加える。続いて、2, 2-アゾビスイソブチルロニトリルを0.1g~3g入れた後、前記混合物を窒素雰囲気下で60℃乃至70℃温度で5~20時間反応させる。反応終了後、その溶液をエチルエーテルまたはノーマルーヘキサン溶媒に沈殿させた後、濾過して乾燥させると、本実施例による重合体のポリ[9-アントラセンメチルメタクリレート-(2-ヒドロキシエチルアクリレート)-グリシジルメタクリレート]共重合体を得られる。この時の歩留り率は79%であった。

【0038】実施例10

ポリ[9-アントラセンメチルメタクリレート-(3-ヒドロキシプロピルアクリレート)-グリシジルアクリレート]共重合体の合成

9-アントラセンメチルメタクリレート0.5モル、3-ヒドロキシプロピルアクリレート0.3モル、およびグリシジルアクリレート0.2モルを500mlの丸底フラスコに入れて混合する。続いて、予め準備したテトラヒドロフラン300gを攪拌させながら前記混合物に加える。続いて、2, 2-アゾビスイソブチルロニトリルを0.1g~3g入れた後、前記混合物を窒素雰囲気下で60℃乃至70℃温度で5~20時間反応させる。反応終了後、その溶液をエチルエーテルまたはノーマルーヘキサン溶媒に沈殿させた後、濾過して乾燥させると、本実施例による重合体のポリ[9-アントラセンメチルメタクリレート-(3-ヒドロキシプロピルアクリレート)-グリシジルアクリレート]共重合体を得られる。この時の歩留り率は81%であった。

【0039】実施例11

ポリ[9-アントラセンメチルメタクリレート-(4-ヒドロキシブチルアクリレート)-グリシジルアクリレート]共重合体の合成

9-アントラセンメチルメタクリレート0.5モル、4-ヒドロキシブチルアクリレート0.3モル、およびグリシジルアクリレート0.2モルを500mlの丸底フラスコに入れて混合する。続いて、予め準備したテトラヒドロフラン300gを攪拌させながら前記混合物に加える。続いて、2, 2-アゾビスイソブチルロニトリルを0.1g~3g入れた後、前記混合物を窒素雰囲気下で60℃乃至70℃温度で5~20時間反応させる。反応終了後、その溶液をエチルエーテルまたはノーマルーヘキサン溶媒に沈殿させた後、濾過して乾燥させると、本実施例による重合体のポリ[9-アントラセンメチルメタクリレート-(4-ヒドロキシブチルアクリレート)-グリシジルアクリレート]共重合体を得られる。この時の歩留り率は80%であった。

【0040】実施例12

ポリ[9-アントラセンメチルアクリレート-(2-ヒドロキシエチルアクリレート)-グリシジルメタクリレート-メチルメタクリレート]共重合体の合成

9-アントラセンメチルアクリレート0.5モル、2-ヒドロキシエチルアクリレート0.3モル、およびグリシジルメタクリレート0.2モル、メチルメタクリレート0.2モルを500mlの丸底フラスコに入れて混合する。続いて、予め準備したテトラヒドロフラン300gを攪拌させながら前記混合物に加える。続いて、2, 2-アゾビスイソブチルロニトリルを0.1g~3g入れた後、前記混合物を窒素雰囲気下で60℃乃至70℃温度で5~20時間反応させる。反応終了後、その溶液をエチルエーテルまたはノーマルーヘキサン溶媒に沈殿させた後、濾過して乾燥させると、本実施例による重合体のポリ[9-アントラセンメチルアクリレート-(2-ヒドロキシエチルアクリレート)-グリシジルメタクリレート-メチルメタクリレート]共重合体を得られる。この時の歩留り率は81%であった。

【0041】実施例13

ポリ[9-アントラセンメチルメタクリレート-(3-ヒドロキシプロピルアクリレート)-グリシジルメタクリレート-メチルメタクリレート]共重合体の合成

9-アントラセンメチルメタクリレート0.5モル、3-ヒドロキシプロピルアクリレート0.3モル、グリシジルメタクリレート0.2モル、およびメチルメタクリレート0.2モルを500mlの丸底フラスコに入れて混合する。続いて、予め準備したテトラヒドロフラン300gを攪拌させながら前記混合物に加える。続いて、2, 2-アゾビスイソブチルロニトリルを0.1g~3g入れた後、前記混合物を窒素雰囲気下で60℃乃至70℃温度で5~20時間反応させる。反応終了後、その溶液をエチルエーテルまたはノーマルーヘキサン溶媒に沈殿させた後、濾過して乾燥させると、本実施例による重合体のポリ[9-アントラセンメチルメタクリレート-(3-ヒドロキシプロピルアクリレート)-グリシジルメタクリレート-メチルメタクリレート]共重合体を得られる。この時の歩留り率は79%であった。

【0042】実施例14

ポリ[9-アントラセンメチルアクリレート-(2-ヒドロキシエチルアクリレート)-グリシジルメタクリレート-メチルメタクリレート]共重合体の合成

9-アントラセンメチルアクリレート0.5モル、2-ヒドロキシエチルアクリレート0.3モル、グリシジルメタクリレート0.2モル、およびメチルメタクリレート0.2モルを500mlの丸底フラスコに入れて混合する。続いて、予め準備したテトラヒドロフラン300gを攪拌させながら前記混合物に加える。続いて、2, 2-アゾビスイソブチルロニトリルを0.1g~3g入れた後、前記混合物を窒素雰囲気下で60℃乃至70℃温度で5~20時間反応させる。反応終了後、その溶液をエチルエーテルまたはノーマルーヘキサン溶媒に沈殿させた後、濾過して乾燥させると、本実施例による重合体のポリ[9-アントラセンメチルアクリレート-(2-

ヒドロキシエチルアクリレート)ーグリシジルメタクリレートーメチルメタクリレート]共重合体を得られる。この時の歩留り率は80%であった。

【0043】実施例15

ポリ[9-アントラセンメチルアクリレートー(3-ヒドロキシプロピルアクリレート)ーグリシジルメタクリレートーメチルメタクリレート]共重合体の合成

9-アントラセンメチルアクリレート0.5モル、3-ヒドロキシプロピルアクリレート、グリシジルメタクリレート0.2モル、およびメチルメタクリレート0.2モルを500mlの丸底フラスコに入れて混合する。続いて、予め準備したテトラヒドロフラン300gを攪拌させながら前記混合物に加える。続いて、2, 2-アゾビスイソブチロニトリルを0.1g~3g入れた後、前記混合物を窒素雰囲気下で60℃乃至70℃温度で5~20時間反応させる。反応終了後、その溶液をエチルエーテルまたはノーマルヘキサン溶媒に沈殿させた後、濾過して乾燥させると、本実施例による重合体のポリ[9-アントラセンメチルアクリレートー(3-ヒドロキシプロピルアクリレート)ーグリシジルメタクリレートーメチルメタクリレート]共重合体を得られる。この時の歩留り率は81%であった。

【0044】実施例16

ポリ[9-アントラセンメチルアクリレートー(4-ヒドロキシブチルアクリレート)ーグリシジルメタクリレートーメチルメタクリレート]共重合体の合成

9-アントラセンメチルアクリレート0.5モル、4-ヒドロキシブチルアクリレート0.3モル、グリシジルメタクリレート0.2モル、およびメチルメタクリレート0.2モルを500mlの丸底フラスコに入れて混合する。続いて、予め準備したテトラヒドロフラン300gを攪拌させながら前記混合物に加える。続いて、2, 2-アゾビスイソブチロニトリルを0.1g~3g入れた後、前記混合物を窒素雰囲気下で60℃乃至70℃温度で5~20時間反応させる。反応終了後、その溶液をエチルエーテルまたはノーマルヘキサン溶媒に沈殿させた後、濾過して乾燥させると、本実施例による重合体のポリ[9-アントラセンメチルアクリレートー(4-ヒドロキシブチルアクリレート)ーグリシジルメタクリレートーメチルメタクリレート]共重合体を得られる。この時の歩留り率は81%であった。

【0045】実施例17

ポリ[9-アントラセンメチルメタクリレートー(2-ヒドロキシエチルアクリレート)ーグリシジルメタクリレートーメチルメタクリレート]共重合体の合成

9-アントラセンメチルメタクリレート0.5モル、2-ヒドロキシエチルアクリレート0.3モル、グリシジルメタクリレート0.2モル、およびメチルメタクリレート0.2モルを500mlの丸底フラスコに入れて混合する。続いて、予め準備したテトラヒドロフラン300

0gを攪拌させながら前記混合物に加える。続いて、2, 2-アゾビスイソブチロニトリルを0.1g~3g入れた後、前記混合物を窒素雰囲気下で60℃乃至70℃温度で5~20時間反応させる。反応終了後、その溶液をエチルエーテルまたはノーマルヘキサン溶媒に沈殿させた後、濾過して乾燥させると、本実施例による重合体のポリ[9-アントラセンメチルメタクリレートー(2-ヒドロキシエチルアクリレート)ーグリシジルメタクリレートーメチルメタクリレート]共重合体を得られる。この時の歩留り率は79%であった。

【0046】実施例18

ポリ[9-アントラセンメチルメタクリレートー(3-ヒドロキシプロピルアクリレート)ーグリシジルメタクリレートーメチルメタクリレート]共重合体の合成

9-アントラセンメチルメタクリレート0.5モル、3-ヒドロキシプロピルアクリレート0.3モル、グリシジルメタクリレート0.2モル、およびメチルメタクリレート0.2モルを500mlの丸底フラスコに入れて混合する。続いて、予め準備したテトラヒドロフラン300gを攪拌させながら前記混合物に加える。続いて、2, 2-アゾビスイソブチロニトリルを0.1g~3g入れた後、前記混合物を窒素雰囲気下で60℃乃至70℃温度で5~20時間反応させる。反応終了後、その溶液をエチルエーテルまたはノーマルヘキサン溶媒に沈殿させた後、濾過して乾燥させると、本実施例による重合体のポリ[9-アントラセンメチルメタクリレートー(3-ヒドロキシプロピルアクリレート)ーグリシジルメタクリレートーメチルメタクリレート]共重合体を得られる。この時の歩留り率は80%であった。

【0047】実施例19

ポリ[9-アントラセンメチルメタクリレートー(4-ヒドロキシブチルアクリレート)ーグリシジルメタクリレートーメチルメタクリレート]共重合体の合成

9-アントラセンメチルメタクリレート0.5モル、4-ヒドロキシブチルアクリレート0.3モル、グリシジルメタクリレート0.2モル、およびメチルメタクリレート0.2モルを500mlの丸底フラスコに入れて混合する。続いて、予め準備したテトラヒドロフラン300gを攪拌させながら前記混合物に加える。続いて、2, 2-アゾビスイソブチロニトリルを0.1g~3g入れた後、前記混合物を窒素雰囲気下で60℃乃至70℃温度で5~20時間反応させる。反応終了後、その溶液をエチルエーテルまたはノーマルヘキサン溶媒に沈殿させた後、濾過して乾燥させると、本実施例による重合体のポリ[9-アントラセンメチルメタクリレートー(4-ヒドロキシブチルアクリレート)ーグリシジルメタクリレートーメチルメタクリレート]共重合体を得られる。この時の歩留り率は80%であった。

【0048】実施例20

ポリ[9-アントラセンメチルメタクリレートー(2-

10

20

30

40

50

ヒドロキシエチルアクリレート)ーグリシジルメタクリレートーメチルメタクリレート]共重合体の合成
 9-アントラセンメチルメタクリレート0.5モル、2-ヒドロキシエチルアクリレート0.3モル、グリシジルメタクリレート0.2モル、およびメチルメタクリレート0.2モルを500mlの丸底フラスコに入れて混合する。続いて、予め準備したテトラヒドロフラン300gを攪拌させながら前記混合物に加える。続いて、2, 2-アゾビスイソブチロニトリルを0.1g~3g入れた後、前記混合物を窒素雰囲気下で60℃乃至70℃温度で5~20時間反応させる。反応終了後、その溶液をエチルエーテルまたはノーマルヘキサン溶媒に沈殿させた後、濾過して乾燥させると、本実施例による重合体のポリ[9-アントラセンメチルメタクリレートー(2-ヒドロキシエチルアクリレート)ーグリシジルメタクリレートーメチルメタクリレート]共重合体を得られる。この時の歩留り率は80%であった。

【0049】実施例21

ポリ[9-アントラセンメチルメタクリレートー(4ヒドロキシエチルアクリレート)ーグリシジルメタクリレートーメチルメタクリレート]共重合体の合成
 9-アントラセンメチルメタクリレート0.5モル、4ヒドロキシエチルアクリレート0.3モル、グリシジルメタクリレート0.2モル、およびメチルメタクリレート0.2モルを500mlの丸底フラスコに入れて混合する。続いて、予め準備したテトラヒドロフラン300gを攪拌させながら前記混合物に加える。続いて、2, 2-アゾビスイソブチロニトリルを0.1g~3g入れた後、前記混合物を窒素雰囲気下で60℃乃至70℃温度で5~20時間反応させる。反応終了後、その溶液をエチルエーテルまたはノーマルヘキサン溶媒に沈殿させた後、濾過して乾燥させると、本実施例による重合体のポリ[9-アントラセンメチルメタクリレートー(4ヒドロキシエチルアクリレート)ーグリシジルメタクリレートーメチルメタクリレート]共重合体を得られる。この時の歩留り率は81%であった。

【0050】実施例22

ポリ[9-アントラセンメチルメタクリレートー(2-ヒドロキシエチルアクリレート)ーグリシジルメタクリレートーメチルメタクリレート]共重合体の合成
 9-アントラセンメチルメタクリレート0.5モル、2-ヒドロキシエチルアクリレート0.3モル、グリシジルメタクリレート0.2モル、およびメチルメタクリレ

ート0.2モルを500mlの丸底フラスコに入れて混合する。続いて、予め準備したテトラヒドロフラン300gを攪拌させながら前記混合物に加える。続いて、2, 2-アゾビスイソブチロニトリルを0.1g~3g入れた後、前記混合物を窒素雰囲気下で60℃乃至70℃温度で5~20時間反応させる。反応終了後、その溶液をエチルエーテルまたはノーマルヘキサン溶媒に沈殿させた後、濾過して乾燥させると、本実施例による重合体のポリ[9-アントラセンメチルメタクリレートー(2-ヒドロキシエチルアクリレート)ーグリシジルメタクリレートーメチルメタクリレート]共重合体を得られる。この時の歩留り率は80%であった。

【0051】実施例23

反射防止膜の製造方法

例えば、実施例1から22にて得られたような前記一般式IまたIIの化学構造を有する重合体(樹脂)をプロピレングリコールメチルエーテルアセタート(PGMEA)の200~5000重量%の溶媒に溶解する。この溶液に、前述の表2の化学式1乃至18の化合物から成るグループの中から選択された少なくとも一つまたは組合わせたもの0.1~30重量%を添加する。続いて、この合成物を濾過してワイパー上に塗布し、コーティングされたワイパーをハードベキング(例えば、100~300℃で10~1000秒の間)する。その後、形成された反射防止膜の上に、通常の方法によって感光物質を加えたり、超微細パターンを形成したりすることができる。

【0052】

【発明の効果】以上のように、一般式IとIIとを基本構造とする重合体に化学式1乃至18のいずれかの一つまたは組合わせたものを添加することによって得られた本発明に係る反射防止膜は、反射防止膜として有すべき十分な吸光度を満たす発色団の置換基を含有する。これによって、本発明による重合体を、半導体製造の際の超微細パターン形成工程における反射防止膜として使用することができる。例えば、248nm(ArF)、193nm(ArF)および157nm(F₂)レーザーを利用するリソグラフィ工程においては下部膜の反射を防止することができると共に、光およびフォトリソグラフィー自らの厚さの変化によって生じる定常波を除去することができる。それによって、64M、256M、1G、4G、16GDRAMの安定した超微細パターンを形成することができるので、製品の歩留り率が增大する。

フロントページの続き

(72)発明者 ホン スン ユン
大韓民国 ギュンギドー イーチョンシ
ブバルエウブ アミリ サン 136-1
ヒュンダイ エレクトロニクス インダス
トリーズ カンパニー リミテッド内

(72)発明者 バク キ ホ
大韓民国 ギュンギドー イーチョンシ
ブバルエウブ アミリ サン 136-1
ヒュンダイ エレクトロニクス インダス
トリーズ カンパニー リミテッド内